UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
APR 20 '51

BAND 121 FEBRUAR 1951 HEFT 1/2

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Kratky, O., G. Porod und E. Treiber, Röntgenographisches Studium der Deformationsvorgänge an Hermansschen Hydratzellulosefäden (mit 15 Abb.) 1

Aus dem Institut für Zelluloseforschung der AKU, Utrecht und dem Laboratorium Krefeld der Farbenfabriken Bayer, Dormagen

Hermans, P. H. und W. Kast, Über den Streckvorgang bei künstlichen Zellulosefasern (mit 9 Abb.) 21

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Farouk I Universität, Alexandria (Ägypten)

Lauer, K., Zur Kenntnis der Zellulosefasern, 15. Mitteilung: Zur Umsetzung von Baumwoll-Zellulose mit NaOH (mit 1 Abb.) . . 33

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Farouk I Universität, Alexandria (Ägypten)

Lauer, K., Zur Kenntnis der Zellulosefasern, 16. Mittlg.: Zur Kenntnis der Struktur der Baumwoll-Faser 36

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Zahn, H., Über die Reaktion von 1,3-Difluor-4,6-dinitrobenzol mit Faserproteinen und Aminosäuren. 1. Mittlg. 39

Aus dem Kolloid-Laboratorium der Osaka-Universität und dem Siomi-Forschungsinstitut für Physik und Chemie Osaka, Japan

Sata, N., H. Okuyama und K. Chujo, Über die Ultraschall-Depolymerisation von Polyvinylakohol. 8. Mittlg.: Über Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloide (mit 4 Abb.) 46

Aus den Instituten für anorganische und physikalische Chemie der T. H. Graz

Hüttig, G. F., O. Theimer und W. Mehlo, Zur Theorie der Adsorption III. Die Isothermen des Systems $BaSO_4/H_2O$ und deren Auswertung (mit 1 Abb.) 50

Aus dem Institut für Physik der T. H. Graz

Theimer, O., Zur Theorie der Adsorption IV. Kritische Darstellung der neueren Adsorptionstheorien (mit 1 Abb.) 54

Aus dem Kolloid-Laboratorium des Hygienischen Instituts der Hansestadt Hamburg

Schultze, K., Die Benetzbarkeit und einige Methoden zu ihrer Messung 57

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Lange, H., Über den Einfluß gewöhnlicher Elektrolyte auf die Mizellenbildung in Kolloidelektrolytlösungen (mit 9 Abb.) 66

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Aus dem Hauptlaboratorium der Deutschen Tafelglas AG, Witten/Ruhr

Ramsauer, R., Freie Grenzflächenenergie und Schleiffestigkeit von Glas (mit 1 Abb.) 71

Aus der Geologischen Abteilung des Forschungsinstituts des Museo Argentino de Ciencias Naturales „Bernardino Rivadavia" Buenos Aires

Tschapek, M. und R. E. Ruhstaller, Eine Mikroküvette zur Messung der Kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit des Sols (mit 3 Abb.) 74

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Angewandte Chemie, Hann.-Münden

Pfeil, E. u. M. Kanngießer, Polarographische Charakterisierung hochmolekularer Naturstoffe (mit 3 Abb.) 77

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/L.

Müller, F. H., Die Abschätzung thermodynamischer Kenngrößen, insbesondere bei binären Lösungen, aus dielektrischen Messungen (mit 1 Abb.) 79

Patentberichte

Waeser, B. (Kollmar/Holst.), Mischen, Rühren, Homogenisieren und Emulgieren . . 81

Reitstötter, J. (Berlin), Zum derzeitigen Stand des Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenrechtes in Deutschland . . . 88

Tagungsberichte

Thiele, H. (Kiel), Biochemical Society Symposia Nr. 3 (London, Oktober 1948): Partition Chromatography (Trennungs-Chromatographie) 92

Hentschel, H. (Wiesbaden), Kristall-Wachstum (Crystal Growth). Bericht über die Discussions of the Faraday Society Nr. 5 . . 93

Bücherbesprechungen 95

Referate

I. Geschichtliches und Biographisches . 108
II. Chemie und Mineralogie 108
III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften 109
IV. Grenzflächenforschung 109
V. Spezielle kolloide Systeme 111
VI. Hochpolymere Stoffe 112
VIII. Faden- und Folienforschung 118
IX. Biologie und Physiologie 119
XI. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung 120
XVII. Laboratoriumsverfahren 120
XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik . . . 120

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Alexander, P. (London), Beziehungen zwischen Struktur und chemischer Reaktionsfähigkeit von Wollfasern.

Altenburg, K. (Dresden), Die Druckabhängigkeit der Ultraschallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten (Zur molekularkinetischen Auffassung der Flüssigkeiten III)

Auerbach, R. (Neumünster/Holst.), Über elektrokinetische Transformation.

—, Die Instabilitätsbedingung für geladene Tropfen und für Atomkerne.

Bozza, G. und E. Bonauguri (Mailand), Über die Doppelbrechung künstlicher Fasern.

Hermans, P. H. (Utrecht), Untersuchung über die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften bei Kunstseiden nach einer von E. Elöd angegebenen Methode.

Hoyer, H. (Leverkusen), Wasserstoffbrückenbindung und chromatographische Trennbarkeit.

Kruse, J. (Hamburg-Othmarschen), Über den Deformationsmechanismus füllstoffbeschwerter Kautschuk-Vulkanisate.

Lange, H. (Düsseldorf), Beziehungen zwischen dem zeitlichen Verlauf der Oberflächenspannung von Netzmittellösungen und der Benetzungsgeschwindigkeit.

László, Z. (Budapest), Beiträge zu elektroosmotischen Erscheinungen im Wechselfeld.

Lauer, F. J. (Poppenhausen/Wasserkuppe), Natrium-Ätherosole.

Lauer, K. (Alexandria), Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 17. Mittlg.: Die Dichte von Zellulosefasern.

—, Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 18. Mittlg.: Die Wärmetönung bei der Bildung der Zellulose-Hydrate I und III.

Lösche, A. (Leipzig), Die Doppelbrechung von Eiweißlösungen bei (mechanischer) Rotation.

Mennenöh, S. und M. Fahnenbrock (Düsseldorf), Über elektronenmikroskopische Abbildung lebender Zähne mit Hilfe des Polymerisationsabdruckverfahrens.

Möllenstedt, G. (Mosbach/B.), Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie in Paris vom 14.–22. Sept. 1950.

Peters, F. (Hagen/W.), Über Hohlraumsysteme I/1: Der Luftgehalt von Nitrozellulose- (Kollodium-) Gelen und Membranen.

Prakash, Satya und Prem Nath Saxena (Allahabad), Die Viskositätsänderungen an gelbildenden Solen in Abhängigkeit von Zeit und Elektrolytkonzentraten.

Scheele, W. und T. Timm (Hannover), Über die Anwendung der de Waele-Ostwaldschen Interpolationsformel in der Rheologie.

—, Über einen Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit des nicht-Newtonschen Fließens bei Kettenpolymerisation und ihrem Einfrierbereich.

Schmidt, G. (Hess.-Oldendorf), Zur viskosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung von Pektinstoffen in wäßriger Lösung.

Schultze, K. (Hamburg), Über die Randlinien- und Randwinkelhysteresen.

Sippel, A. (Freiburg/Br.), Zur Frage der Zellulosemodifikationen II. Die Verfeinerung des Wannenmodells der Zellulose.

Waeser, B. (Kollmar/Holst.), Flüssigkeitsfiltration (Patentbericht).

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Firma Fr. Vieweg Verlagsbuchhdlg., Braunschweig bei.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 121 Februar 1951 Heft 1/2

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Röntgenographisches Studium der Deformationsvorgänge an Hermansschen Hydratzellulosefäden

(Das Modell des Bandes mit linearen Scharnieren)

Von O. Kratky, G. Porod und E. Treiber

Mit 15 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Oktober 1950)

I. Zielsetzung

Die vorliegende Untersuchung knüpft an ältere Arbeiten des einen von uns, in denen die als I. (1) und II. (2) Grenzfall bezeichneten Orientierungsmechanismen dargelegt wurden und wo, teils gemeinsam mit P. H. Hermans (3), versucht worden war, die Vorgänge bei der Deformation der Faserstoffe auf dieser Grundlage zu interpretieren (4) (5). Die zugrundeliegenden Modellvorstellungen wurden wiederholt ausführlich dargestellt (1—7), so daß wir uns hier auf einen ganz kurzen Hinweis beschränken können.

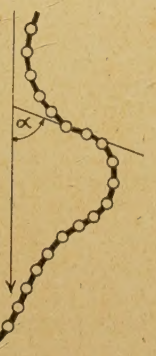


Abb. 1 Einzelkette aus Mizellen (Striche) und Zwischenbereichen (Kreise), im Sinne des II. Grenzfalles, d. h. ohne rückläufige Schleifen[2])

Vom I. Grenzfall (1) sprechen wir dann, wenn sich die gittermäßig geordneten Bereiche, für welche wir die Bezeichnung „Mizellen" gebrauchen wollen, bei der Deformation des Präparates so verhalten, als wären sie frei schwebend in einem zähen Medium eingebettet, das sie bei der nun erfolgenden Deformationsströmung mitnimmt. Der vom Zwischenmedium eingenommene Raum wird also gleichmäßig, d. h. affin verzerrt, und die Mizellen passen sich dieser Deformation möglichst an. Es war daher auch vom Fall der „affinen Verzerrung" gesprochen worden. Hintereinander liegende Mizellen verändern bei diesem Vorgang im allgemeinen ihren Abstand, und die längste Dimension dreht sich mehr und mehr in die Dehnungsrichtung hinein. Unter welchen Umständen formal eine gute Annäherung an dieses Modell auftritt, wird im Verlaufe dieser Untersuchung besprochen werden.

Der II. Grenzfall (2) liegt dann vor, wenn das Hineindrehen so erfolgt, als wären die Mizellen durch flexible, aber undehnbare Scharniere („Kugelgelenke") zu Ketten verhängt, in denen zunächst Einzelmizellen aller möglichen Richtungen vorkommen (Abb. 1). Solche Ketten sind dann untereinander zu einem Netz verbunden gedacht (Abb. 2a u. b). Der Teil einer Mizellkette zwischen zwei benachbarten Vernetzungsstellen soll keine rückläufigen Schleifen zeigen, also nicht der Abb. 3 entsprechen. Erfolgt die Dehnung einer Kette von der Art der Abb. 1, so wird angenommen, daß sich die einzelnen Kettenglieder mit Geschwindigkeiten drehen, die proportional dem Sinus des

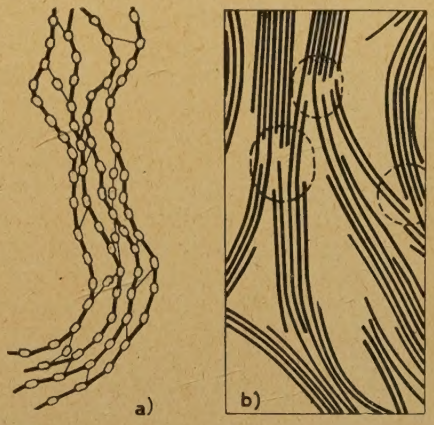


Abb. 2 Mizellares Netz a) Die Striche stellen die Fadenmoleküle dar. Die umrahmten Gebiete sind die als „Scharniere" wirkenden amorphen Zwischenbereiche. b) Die Striche stellen die Mizellen, die Kreise die Zwischenbereiche dar. Die dünnen Striche sind Verhängungen zwischen durchgehenden Ketten von Mizellen im Sinne der Abb. 1[2])

Winkels α sind, welchen das betreffende Kettenglied mit der Dehnungsrichtung einschließt (Sinusansatz).

Diesen beiden Modellen hat vor wenigen Jahren J. J. Hermans (8) ein drittes hinzugefügt, das wir als das „verallgemeinerte Netz" bezeichnen wollen. Es ist der Abb. 2 ähnlich, nur kön-

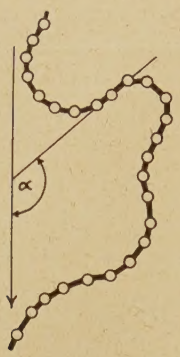


Abb. 3 Einzelketten von Mizellen mit rückläufigen Schleifen[2])

nen die Kettenteile zwischen zwei Vernetzungspunkten im allgemeinen Fall nunmehr auch rückläufige Schleifen zeigen (Abb. 3). Man klassifiziert die Netze dann nach der Zahl n der statistischen Fadenelemente, welche im Mittel zwischen zwei Vernetzungspunkten anzutreffen sind. Der Fall mit n = 1 ist praktisch identisch mit dem II. Grenzfall. Je größer n, desto lockerer und dehnbarer wird das Netz und desto langsamer orientiert es sich bei der Dehnung. An allen Vernetzungspunkten soll die gleiche Kraft angreifen, welche die Aufknäuelung der dazwischenliegenden Ketten bewirkt. Diese nehmen, soweit es die Streckung zuläßt, eine statistische Gestalt an.

P. H. Hermans, J. J. Hermans u. Mitarbeiter haben in den letzten Jahren grundlegende Beiträge zum vorliegenden Thema beigebracht, die z. T. eine Kritik an unseren älteren Ergebnissen enthalten (6) (9). Ebenso verdanken wir W. Kast wichtige Untersuchungen über die Orientierungsvorgänge und Orientierungszustände (11) technischer Fasern. In der vorliegenden Mitteilung soll auf die genannten Arbeiten nur insoweit eingegangen werden, als sich dies unmittelbar bei der Diskussion unserer Resultate ergibt, während eine weitergehende Auseinandersetzung unterbleiben soll: teils weil das vorliegende experimentelle Material aus weiter unten angegebenen Gründen nur in beschränktem Umfang einen direkten Vergleich mit den Messungen der Hermansschen Schule zuläßt, teils weil noch experimentelle Mängel bestehen, die uns bei der Interpretation mancher quantitativer Ergebnisse zu einer gewissen Zurückhaltung zwingen, schließlich vor allem, weil wir glauben, der Sache besser zu dienen, wenn wir das Augenmerk auf ein bisher in diesem Zusammenhang noch nicht diskutiertes Prinzip lenken, dessen Beachtung uns wesentlich für ein Verständnis der Deformationsvorgänge scheint. Es ist dies der Umstand, daß bei der Verhängung gittermäßig geordneter Bereiche „ebene Lamellen", welche sich leicht biegen, aber nicht verdrillen lassen, eine

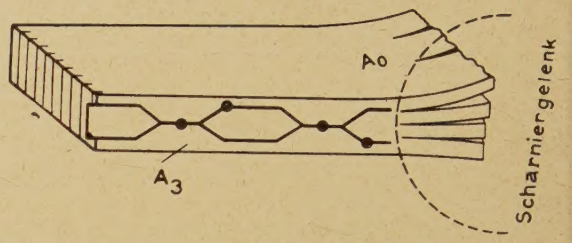


Abb. 4 Schema eines kristallinen Bereiches, einer „Mizelle"

wesentliche Rolle spielen. Diese Vorstellung knüpft an die u. a. von Nowotny und Zahn (18), P. H. Hermans (21), K. H. Meyer und van der Wyk (20) vertretene Auffassung einer laminaren Aufsplitterung der Mizellen an, nur wurde die Auswirkung dieser Erscheinung auf das deformatorische Verhalten bisher nicht erkannt. Ein diese Eigenschaft zum Ausdruck bringendes Idealmodell würde also so beschaffen sein, daß langgestreckte Blättchen, die Mizellen, (Abb. 4) durch „lineare Scharniere" verbunden sind, welche nur eine Verdrehung um die Querrichtung der Blättchen ermöglichen (vergl. Abb. 15). Diese Vorstellung ist mit der des J. J. Hermansschen verallgemeinerten Netzes (und daher auch des II. Grenzfalles) im Prinzip durchaus verträglich, wenn sich auch gewisse Spezialisierungen der Lagenstatistik ergeben werden. Andererseits ist es möglich, auf ein solches Band als Ganzes die Prinzipien der affinen Verzerrung anzuwenden (I. Grenzfall), wodurch man zu auffallenden Folgerungen kommt; nämlich einerseits zum Phänomen, daß trotz erwiesener Blättchengestalt nach A_0 eine raschere Orientierung nach A_3 möglich ist (hohe „Qualität der Orientierung" in der Bezeichnungsweise von Kast, die tatsächlich oft auftritt), andererseits die Möglichkeit des gleichzeitigen Auftretens zweier Faserstrukturen, einer wie gewohnt nach der Dehnungsrichtung und einer normal dazu verlaufenden. Schließlich kann aber große räumliche Enge, verbunden mit einer Einfaltung des Netzes im Sinne von P. H. Hermans (7), diesen Erscheinungen hinderlich sein, und dann wird eine sehr weitgehende Annäherung an die gewohnte affine Verzerrung erfolgen; eine affine Verzerrung also, bei der sich die einzelnen Mizellen — und nicht mehr die ganzen Bänder — verhalten, als wären sie in einem zähen Medium eingebettet. In diesem Falle erfolgt die Orientierung von A_0 tatsächlich rascher als die von A_3. Ein solches Verhalten ist nur möglich entgegen den Forderungen des „Bandes mit linearen Scharnieren", d. h. die Scharniere werden auf Verdrillung bean-

sprucht, was zu Zerstörungen in den Zwischenbereichen führt, die sich in verminderter technischer Qualität äußern, ganz im Sinne der wichtigen Feststellungen von Kast (10), der fand, daß eine niedere Qualität der Orientierung (nämlich raschere Orientierung von A_0) zu schlechteren technischen Eigenschaften führt.

Damit sind die Grundelemente des Verhaltens aufgezeigt, die sich allerdings in so komplizierter Weise durchdringen und überlagern, daß im einzelnen noch keineswegs eine vollständige Klärung möglich ist. Immerhin ist nun ein qualitatives Verständnis für die Erscheinungen angebahnt und darüber hinaus in gewissen Grenzzuständen eine rationelle formelmäßige Darstellung.

II. Exakte Berechnung der Intensitätsverteilung im Röntgenbild für den I. und II. Grenzfall

Eine Schwierigkeit bei der quantitativen Interpretation der Röntgenbilder besteht darin, daß die wichtige Äquatorinterferenz A_3, welche der „Seitenebene" der blättchenförmigen Mizellen entspricht (Abb. 4), praktisch den gleichen Glanzwinkel besitzt wie der Schichtlinienreflex II_1. Bei schwacher Orientierung fließen beide Reflexe zusammen, und eine rein zeichnerische Trennung ist nicht mehr möglich. Für eine exakte Prüfung der Modellvorstellungen hinsichtlich der Richtungsverteilungsfunktion war es daher notwendig, den Orientierungsverlauf des II_1-Reflexes unter Zugrundelegung der Deformationstheorien neu zu berechnen und ihn mit den Kurven für die A_3-Ebene zu superponieren. Damit ist dem berechtigten Einwand von P. H. Hermans und J. J. Hermans (9) Rechnung getragen, daß gegenüber A_3 bisher der Schichtlinienreflex II_1 vernachlässigt wurde, dessen Reflexionsintensität sich zu der von A_3 immerhin etwa wie 17:83 verhält (12). Auf Grundlage einer solchen Berechnung ist nun erst ein einwandfreier Vergleich von Experiment und Theorie hinsichtlich der vollständigen Richtungsverteilung möglich geworden. Zwar ist das Vorgehen in den neueren Messungen der Hermannsschen Schule an sich auch einwandfrei; der Vergleich basiert dort aber im wesentlichen nur auf der Gegenüberstellung der $\overline{\sin^2\alpha}$, wo α den Winkel bedeutet, den die Mizellen mit der Dehnungsrichtung einschließen. Die im folgenden niedergelegte Rechnung setzt uns dagegen instand, nunmehr einen Vergleich der gesamten Richtungsverteilungsfunktion für Experiment und Theorie vorzunehmen. Sie enthält gleichzeitig eine Verbesserung und Neuberechnung der paratropen Reflexe für den I. und II. Grenzfall, und zwar im ersteren Fall für stäbchen- und blättchenförmige Mizellen.

In allen Fällen, wo Rotationssymmetrie besteht, also das Verhalten stäbchenförmigen und nicht blättchenförmigen Teilchen entspricht, gilt die folgende Beziehung zwischen der Richtungsverteilungsfunktion F_α der Stäbchenachsen und der Intensitätsverteilung F_ϑ einer beliebigen Ebene auf der Lagenkugel, wo ϑ den Polabstand bedeutet, und deren Normale mit der Stäbchenachse der Winkel ω einschließt.

$$F_\vartheta = \frac{1}{\pi}\int_0^\pi F_\alpha \, d\varphi ;$$

$$\cos\alpha = \cos\omega\cos\vartheta + \sin\omega\sin\vartheta\cos\varphi. \quad (1)$$

Diesem Integral liegt folgende Idee zugrunde: Man betrachtet einen Repräsentationspunkt P der betrachteten Ebene auf der Lagenkugel mit Polabstand ϑ. Dann liegen die Repräsentationspunkte aller Stäbchen, die zum Punkt P beitragen können, auf einem Kreis mit Radius ω. Über diesen Kreis ist also mit Berücksichtigung der Verteilungsdichte F_α der Stäbchenachsen zu integrieren, wobei der Winkel α durch die Integrationsvariable φ auszudrücken ist. Für F_α ist der Wert der jeweiligen Deformationstheorie zu entnehmen.

Wenn wir die Beziehung (1) auch im Falle affiner Verzerrung bei Blättchenstrukturen zur Berechnung von II_1 benützen werden, obwohl die Ableitung Rotationssymmetrie um jede Stäbchenachse voraussetzt, dann deshalb, weil die II_1-Ebene winkelmäßig näher der Basisebene liegt (für welche der Unterschied im Verhalten von Stäbchen und Blättchen verschwindet) als den paratropen Ebenen und weil sie außerdem mit A_0- und A_3-Ebene etwa gleichen Winkel einschließt. Außerdem wird der Fehler in der Gesamtkurve noch dadurch sehr geschwächt, daß II_1 nur mit 17% zu der Gesamtkurve beiträgt (vgl. auch Seite 5).

1. Affine Verzerrung-Stäbchen

In diesem Falle ist für F_α nach Kratky (1) einzusetzen:

$$F_\alpha = \frac{v^3}{[1 + (v^3 - 1)\sin^2\alpha]^{3/2}} \quad (2)$$

Zur Berechnung der paratropen Ebene braucht man nur den spezialisierten Wert

$\omega = 90^0$ einzusetzen, wodurch sich die Beziehung (1) sehr vereinfacht und man leicht die gleiche Verteilung erhält, die von Kratky (1) vor langem angegeben wurde.

Der allgemeine Fall, wie er bei der II_1-Ebene vorliegt ($\omega = 32{,}8^0$), wurde ebenfalls schon behandelt und zwar von Matano (13) einerseits, sowie P. H. Hermans, J. J. Hermans und Mitarbeitern (12) anderseits. Die von ihnen angegebene Berechnungsweise basiert auf dem gleichen Gedankengang, den Kratky (1) bei der Berechnung der paratropen Reflexe angewendet hatte. Die angegebene Formel ist aber einer direkten rechnerischen Behandlung nicht zugänglich, und es scheint auch eine solche nicht versucht worden zu sein. Unsere durch Vereinigung von (1) und (2) gegebene Lösung des Problems ist wohl mathematisch aequivalent mit der Matano-Hermansschen, besitzt jedoch gegenüber dieser für die rechnerische Auswertung wesentliche Vorteile. Einmal fällt dabei die sehr störende und leicht eine Fehlerquelle bildende Bestimmung der Integrationsgrenzen weg, zum andern ist es jetzt möglich, wenn schon nicht exakt zu integrieren, so doch das Integral in tabulierte elliptische Integrale aufzuspalten. Auf die nähere Durchführung der Entwicklung nach elliptischen Integralen sei hier nicht eingegangen. Der Kurvenverlauf ist wie erwartet: bei geringen Dehnungsgraden bildet sich ein Maximum am Pol aus, das sich bei Steigerung der Dehnung einsattelt und schließlich in zwei Maxima an der erwarteten Stelle bei etwa 32° Polabstand übergeht (Abb. 5).

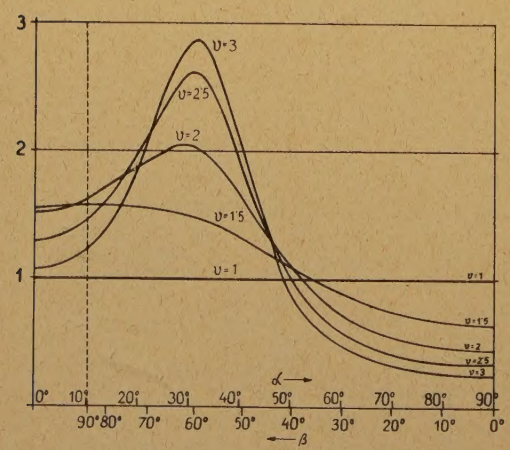


Abb. 5 Verteilung der Repräsentationspunkte des Schichtlinienreflexes II_1 (Polabstand α) sowie Schwärzungsverteilung auf dem Reflexionskreis für Cu-K_α-Strahlung (Äquatorabstand β). Dehnungsgrad v als Parameter

2. Affine Verzerrung-Blättchen

Für die Verteilung der II_1-Ebene dürfen wir aus den oben angegebenen Gründen in ausreichender Näherung auch hier die gleiche Verteilung annehmen wie im Stäbchenfall. Dagegen ist für die paratropen Ebenen eine gesonderte Berechnung notwendig.

Für die Verteilung der II_1-Ebene dürfen geschlossener Form bereits in der Arbeit von Baule, Kratky und Treer (1) gegeben worden, während für die dazu normale „Seitenebene" seinerzeit nur eine graphische Lösung mitgeteilt wurde. Eine neue Berechnung ermöglicht nun die Darstellung in geschlossener Form, wobei wir von folgender Überlegung ausgehen. Die affine Verzerrung des Raumes läßt sich zerlegen in zwei Teilschritte: eine affine Aufrichtung einer Ebenenmannigfaltigkeit und eine gleichzeitige affine Deformation innerhalb jeder Ebene, wobei der entsprechende Dehnungsgrad eine Funktion der Stellung der Ebene ist. Es läßt sich leicht zeigen, daß beide Teilschritte zu demselben Resultat führen wie die unmittelbare affine Deformation des Raumes. Zur Berechnung der Dichteverteilung der A_3-Ebene betrachten wir nun zunächst einen Repräsentationspunkt P auf der Lagenkugel mit Polabstand ϑ. Die affine Verschiebung bei Anwendung eines Dehnungsgrades v führt nun nicht zu einem eindeutigen Endpunkt, denn dieser hängt noch von der Lage der Blättchenebene ab, der die betrachtete A_3 zugeordnet ist. Diese Blättchenebenen bilden ein Ebenenbüschel mit dem Repräsentationsvektor der A_3 als Achse. Greifen wir daraus eine beliebige Ebene der Neigung α heraus, so ist die Lage des A_3-Vektors innerhalb dieser Ebene durch das Azimut φ (vom höchsten Punkt aus gerechnet) bestimmt. Zwischen den drei Winkeln ϑ, α und φ besteht der Zusammenhang: $\cos\vartheta = \cos\alpha \cdot \cos\varphi$. Der Beitrag, den diese Ebenenlage zur Dichte von A_3 im Punkt P liefert, ist proportional der Häufigkeit F_α der betrachteten A_0-Ebene und der Häufigkeit F_φ der A_3 innerhalb der Ebene, berechnet für Ringfaserstruktur mit einem Dehnungsgrad u, der eine Funktion von α ist und sich ergibt zu:

$$u = \frac{v^{3/2}}{\sqrt{1 + (v^3 - 1)\sin^2\alpha}}$$

Die Häufungsverteilung der A_3 wird dann offenbar durch Integration über das Ebenenbüschel erhalten, wobei man zweckmäßig gleich alle Variablen durch den Drehwinkel ψ ausdrückt. Wegen der Symmetrie genügt das Integrationsintervall von 0—90°.

Unter Berücksichtigung der Normierungsbedingung erhält so der Ansatz die einfache Gestalt:

$$F_3 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} F_\alpha \, F_\varphi \, d_\varphi \tag{3}$$

Nach entsprechender Substitution und einigen Umformungen läßt sich das Integral streng lösen und liefert die Endformel:

$$F_3 = \frac{v^{3/2}}{z^2} \left(\frac{1}{\sqrt{1 - z^2/v^3}} - \frac{1}{\sqrt{1 + z^2}} \right) ;$$

$$z^2 = (v^3 - 1) \cos^2 \vartheta = (v^3 - 1) \sin^2 \beta \cos^2 \Theta$$

Hierin bedeuten Θ den Glanzwinkel und β den Winkelabstand vom Äquator auf dem Film.

Die numerische Auswertung dieser Formel führt zu identischen Kurven wie die seinerzeitige graphische Ermittlung (5).

3. II. Grenzfall-Sinusansatz

Für F_α wurde in einer etwas abgeänderten Form nach Kratky (2) eingesetzt:

$$F_\alpha = \frac{1 - a^2}{(1 - a \cos \alpha)^2} ; \; v = \frac{2}{a} \left\{ 1 - \frac{1 - a^2}{a} \ln (1 + a) \right\}, \tag{4}$$

worin a mit der seinerzeitigen Bezeichnungsweise folgendermaßen zusammenhängt:

$$a = \frac{k^2 - 1}{k^2 + 1} = \cos \alpha^* ,$$

wobei α^* den Grenzwinkel bedeutet.

Das so erhaltene Integral ist lösbar und führt zum Ausdruck:

$$F_\vartheta = \frac{1}{\pi} \frac{1 - a^2}{(1 - c)^2} (\psi + \varepsilon \sin \psi) \tag{5}$$

φ^* = Grenzwinkel $\quad c = a \cos \omega \cos \vartheta$

$$\varepsilon = \frac{a \sin \omega \sin \vartheta}{1 - c} \qquad \sin \psi = \sqrt{1 - \varepsilon^2} \, \frac{\sin \varphi^*}{1 - \varepsilon \cos \varphi^*}$$

Die so berechneten Kurven zeigen ein ähnliches Verhalten wie bei der affinen Verzerrung, nur daß bei höheren Deformationsgraden hier der für den Sinusansatz charakteristische Grenzwinkel auftritt.

Die paratrope Ebene wurde nach derselben Formel mit $\omega = 90°$ erneut berechnet. In der in einer vorangehenden Arbeit dieser Reihe angegebenen Formel ist durch ein Versehen der Faktor

$$\frac{8}{\pi} \frac{1}{(a - b \cos \beta)^2}$$

ausgelassen worden. Grenzwinkel und Kurventypus wird durch diese Richtigstellung nicht beeinflußt.

Nun ist noch die Superposition von A_3 und II_1 für die drei behandelten Fälle durchzuführen.

1. Affine Verzerrung bei Vorliegen von Stäbchen,
2. affine Verzerrung bei Vorliegen von Blättchen,
3. II. Grenzfall

Die oben angegebenen Formeln für die Verteilung von A_3 und II_1 sind so normiert, daß das Integral in der Verteilungsdichte über die ganze Lagenkugel immer den gleichen Wert 4π ergibt. Wenn A_3 und II_1 also unter der Annahme eines relativen Verhältnisses von 83 zu 17 zusammengesetzt werden sollen, so brauchen nur die aus den Formeln sich ergebenden Kurven im gleichen Verhältnis superponiert zu werden. Die dann erhaltenen Kurven wurden schließlich auf den Wert 1 im Maximum umgerechnet und sind in dieser Form in den Abb. 6, 7, 8 gegeben. Da bei Präparaten, wie wir sie untersuchten, das Verhältnis von A_3 zu II_1 auf Grund röntgenographischer Bestimmungen eher den Zahlen 76 zu 24 entspricht, wurde auch für diesen Fall in Abb. 7 die

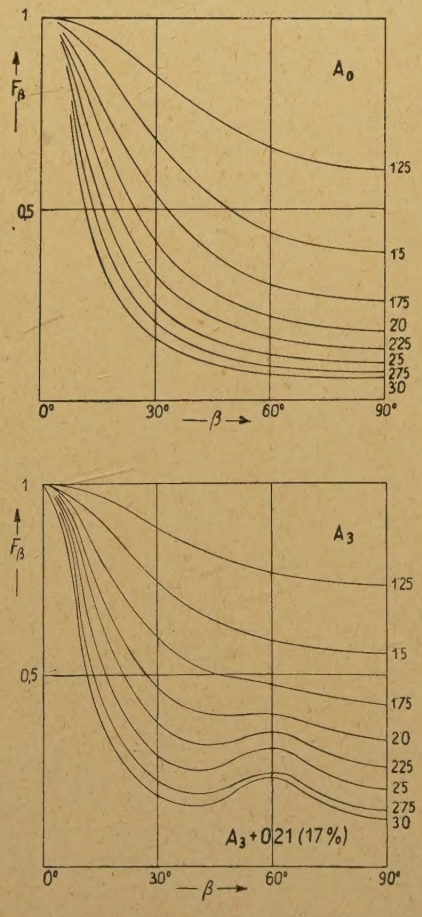
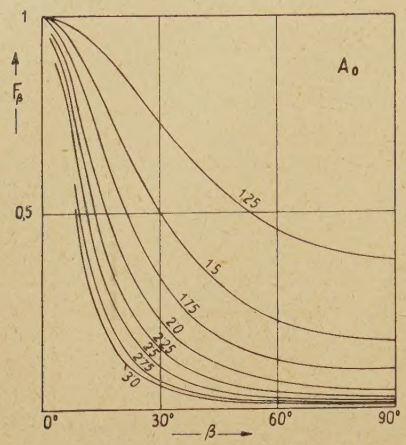
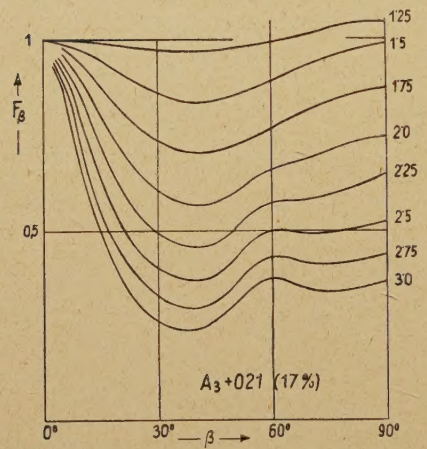


Abb. 6 Affine Verzerrung bei stäbchenförmigen Teilchen





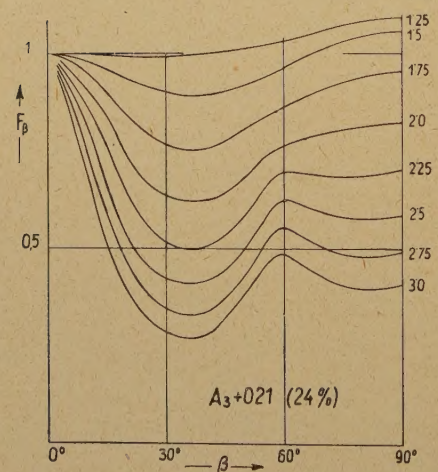


Abb. 7 Affine Verzerrung bei bändchenförmigen Teilchen

Superposition bei affiner Verzerrung und Vorliegen von Blättchen vorgenommen.

Sämtliche Kurven geben die Verteilung auf dem Reflexionskreis für CuK_α-Strahlung ($\lambda = 1{,}54$ Å) wieder.

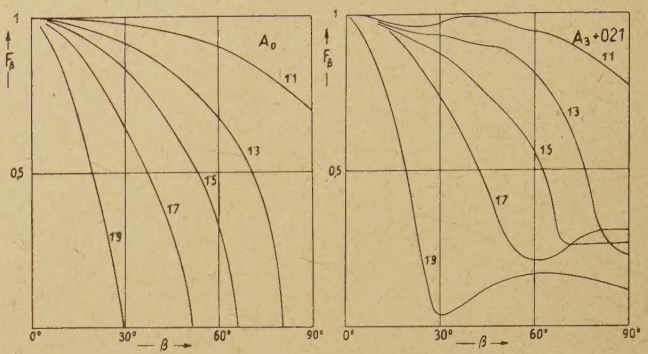


Abb. 8 II. Grenzfall, stäbchenförmige Teilchen

III. Herstellung der Präparate und Versuchsbedingungen bei den Röntgenaufnahmen

Die Viskosen wurden labormäßig in Anlehnung an Standardvorschriften aus Ehinger Buchenholzzellstoff hergestellt.

Nur bei einer 0,98 proz. Viskose wurde, um auf die zum Spinnen notwendige hohe Viskosität zu kommen, mit Benzol-Alkohol gereinigte Baumwolle verwendet, und es erfolgten alle Operationen bis zur Auflösung des Xanthogenats in Stickstoffatmosphäre. Das Verspinnen wurde in Anlehnung an Vorschriften von P. H. Hermans (7) (14) durch Fällung in Ammonsulfat zu isotropen Fäden (Hermans-Fäden) durchgeführt.

Die durchgeführten Deformationsversuche an Hermansschen Hydratzellulosefäden bewegen sich im wesentlichen im Rahmen der älteren eigenen sowie der neueren Hermansschen Messungen.

Es wurden an frisch regenerierten Fäden (F-Fäden in der Hermansschen (9) Nomenklatur) sowie an nach vorangehender Trocknung wiedergequollenen Fäden (R-Fäden) Dehnungen durchgeführt und die Präparate im ersteren Fall nach spannungsfreier Trocknung, im letzteren Fall sowohl im eingespannten nassen Zustand als auch nach spannungsfreier Trocknung röntgenographisch untersucht. Nach der Dehnung wurden die Fäden stets im gequollenen Zustand noch zwei Stunden in der Einspannung belassen und dann erst aus dem Quellungsmittel herausgenommen und lose getrocknet. Hier besteht ein Unterschied gegenüber dem Vorgehen von P. H. Hermans, der zum Ausgleich der durch die Dehnung hervorgerufenen Spannungen den Faden 10 Minuten kocht (9). Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Rückschrumpfung bei unserem Vorgehen etwas stärker war als bei Hermans und so eine gewisse Verlangsamung der Dehnung vorgetäuscht wird. Da die Trocknung unter allen Umständen die Gefahr einer Veränderung des Ordnungszustandes mit sich bringt, haben wir im Falle der wiedergequollenen Fäden die Messungen zusätzlich auch im nassen Zustand durchgeführt. Wohl hatten wir schon vor langem festgestellt (5), daß bei der Trocknung in erster Näherung keine Orientierungsänderung eintritt, und P. H. Hermans, J. J. Hermans und Mitarbeiter

haben unsere Behauptung auf Grund ihrer neueren Messungen bestätigt und präzisiert (9).

Sowohl unsere als auch die Hermans-schen Messungen machen aber nur Aussagen über die mittlere Achsenorientierung und studieren nicht genügend ausführlich vergleichend die Richtungsverteilungsfunktion und das Ausmaß des „Blättcheneffektes". Die durchgeführte Erweiterung der Theorie des I. und II. Grenzfalles macht nunmehr einen Vergleich auch hinsichtlich dieser Eigenschaften möglich.

Von P. H. Hermans, J. J. Hermans u. Mitarbeitern stammt die ungemein wichtige Feststellung, daß die Orientierungsgeschwindigkeit erheblich von der Konzentration der Viskose abhängt, aus welcher Fäden gesponnen wurden. Ihre Messungen erstrekken sich auf den Bereich von 4 bis 10,5%.

Unsere Beobachtungen wurden auf den noch größeren Konzentrationsbereich von 0,98—13,8% ausgedehnt.

Die Röntgenaufnahmen sind mit einer Blende von 1 mm Durchmesser bei einem Abstand Präparat-Film von 50 mm hergestellt. Bei Aufnahmen im nassen Zustand wurde der im Dehnungsapparat befindliche Faden mit einer Manschette aus einer Markkapillare umgeben, durch die, über eine Glaskapillare aus einem Vorratsgefäß gespeist, dauernd Wasser durchfloß. Die radiale Photometrierung erfolgte je Quadrat unter 8—14 Einstellungen. Durch zeitbedingte Schwierigkeiten weisen die Röntgenmessungen gewisse Mängel auf, wodurch nicht die höchste mögliche Präzision erreicht werden konnte.

Zunächst wurde ungefilterte Cu-Strahlung verwendet. Die K_β-Linie und der Bremsstrahluntergrund stören bei der Subtraktion des amorphen Untergrundes. Durch die Weichheit der Cu-K_α-Linie können ferner kleine Ungleichmäßigkeiten des Präparates zu relativen Intensitätsverschiebungen entlang der Sicheln führen. Der wünschenswerte Ausweg aus all diesen Schwierigkeiten ist die Verwendung streng monochromatischer Mo-Strahlung. Schließlich konnten wir die Photometrierung nur bei einem kleineren Teil der Aufnahmen mit einem selbstregistrierenden Photometer durchführen, der Rest mußte mit einem nicht registrierenden Spektrallinienphotometer bei Einzelablesung vermessen werden. Die begrenzte Zahl der herausgegriffenen Punkte bedingt gewisse Unsicherheiten.

IV. Die Ergebnisse und ihre formale Diskussion

Das umfangreiche Material, das aus 40 Röntgenaufnahmen besteht, an welchen insgesamt 450 Photometerkurven aufgenommen wurden, kann aus räumlichen Gründen

Tabelle 1
Auswertung des Reflexes A_0 bei „F-Fäden"

Experimentelle Daten			$v_{a,\,theor.}$ gemäß der Theorie der affinen Verzerrung für Blättchen				$v_{a,\,theor.}$ gemäß der Theorie der affinen Verzerrung für Stäbchen				$v_{a,\,theor.}$ gem. d. II. Grenzfall a. d. Flächenvergleich
Zellulosekonz. i. d. Viskose	Dehnungsgrad v in %	v_a	30°	60°	90°	Mittel	30°	60°	90°	Mittel	
13,8 %	24	1,27	1,19	1,20	1,20	1,20	1,31	1,35	1,37	1,35	1,40
	35,5	1,43	1,36	1,39	1,40	1,38	1,58	1,77	1,85	1,70	1,63
	55	1,76	—	1,75	1,75	1,75	—	—	—	2,25*)	1,87
8 %	34	1,40	1,26	1,24	1,24	1,25	1,43	1,45	1,44	1,44	1,60
	56,5	1,72	1,42	1,43	1,51	1,46	1,66	1,84	1,89	1,82	1,68
	83	2,16	2,03	1,90	2,08	2,00	2,65	2,70	—	2,64*)	1,90
6,3 %	27	1,33	1,20	1,21	1,22	1,21	1,30	1,39	—	1,40*)	1,35
	57	1,75	1,56	1,67	1,65	1,60	—	—	—	2,00*)	1,78
	87	2,24	1,95	—	—	2,00*)	—	—	—	2,50*)	1,88
6 %**)	34	1,39	1,22	1,22	1,24	1,22	1,40	1,40	1,46	1,42	1,38
	66	1,82	1,54	1,50	1,50	1,51	1,90	2,00	2,05	1,98	1,78
	91	2,19	—	—	—	1,90*)	2,24	2,24	2,25	2,25	1,88
1,9 %	40	1,40	1,10	1,05	1,03	1,07	1,18	1,13	—	1,17	1,20
	62	1,62	1,24	1,20	1,14	1,14*)	1,40	1,44	1,25	1,35	1,45
	85,5	1,88	1,30	1,35	1,39	1,37	1,50	1,65	1,80	1,65*)	1,60
0,98 %	55	1,43	—	—	—	1,01	—	—	—	1,03	1,0

*) bestimmt aus der Flächengleichheit (Halbwertswinkel)
**) 8proz. Viskose, 1 : 20 verdünnt und im Hochvakuum wieder auf 6 Proz. ankonzentriert

Tabelle 2
Auswertung des Reflexes A_0 bei „R-Fäden"

Experimentelle Daten			$v_{a,theor.}$ gemäß der Theorie der affinen Verzerrung für Blättchen				$v_{a,theor.}$ gemäß der Theorie der affinen Verzerrung für Stäbchen				$v_{a,theor.}$ gem. d. II. Grenzfall a. d. Flächenvergleich
Zellulosekonz. i. d. Viskose	Dehnungsgrad v in %	v_a	30°	60°	90°	Mittel	30°	60°	90°	Mittel	
13,8 % (trocken)	30	1,18	1,11	1,10	1,10	1,10	1,21	1,21	1,21	1,21	1,20
	50	1,32	1,23	1,10	1,19	1,20	1,40	1,43	1,40	1,41	1,38
	65,5	1,52	1,40	1,35	1,40	1,38	1,65	1,70	1,82	1,72	1,60
13,8 % (naß)	30	1,18	1,22	1,13	1,13	1,16	1,38	1,25	1,25	1,29	1,40
	65,5	1,52	1,43	1,27	1,24	1,32	1,70	1,48	1,46	1,55	1,60
8 % (trocken)	47,5	1,40	1,11	1,07	1,05	1,08	1,22	1,17	1,12	1,17	1,20
	79	1,66	1,23	1,27	1,33	1,28	1,37	—	—	1,46*)	1,56
	109	1,94	1,34	1,43	1,41	1,39	—	—	—	1,70*)	1,64
6,3 % (trocken)	35	1,29	1,23	1,21	1,22	1,20	1,36	1,38	1,40	1,38	1,40
	70	1,58	1,31	1,31	1,31	1,31	1,51	1,56	1,60	1,57	1,50
	109	1,94	1,38	1,39	1,45	1,40	1,64	—	—	1,70*)	1,60
6,3 % (trocken, DS**)	66	1,55	1,17	1,25	1,29	1,25	1,30	1,46	1,57	1,40	1,28
	78	1,65	1,29	1,31	1,31	1,30	1,49	1,60	1,65	1,55	1,55
	104	1,89	1,33	1,41	1,45	1,38	1,58	1,81	1,94	1,75*)	1,62
	120	2,06	1,53	1,53	1,59	1,55	1,90	2,05	2,29	2,05*)	1,75
6,3 % (naß)	46	1,38	1,13	1,13	1,13	1,13	1,23	1,27	1,26	1,25	1,25
	62	1,52	1,15	1,17	1,19	1,17	1,28	1,33	1,38	1,33	1,35
	94	1,79	1,22	1,26	1,32	1,27	1,35	1,49	1,64	1,48*)	1,45
	115	2,01	1,42	1,44	1,50	1,44	1,70	1,85	2,05	1,80*)	1,68
1,9 % (trocken)	58	1,43	1,12	1,11	1,09	1,10	1,22	1,22	1,17	1,20	1,20
	79	1,59	1,18	1,15	1,17	1,16	1,31	1,30	1,35	1,30	1,30
	102	1,76	1,07	1,14	1,20	1,19*)	1,18	1,28	1,38	1,35*)	1,45
1,9 % (naß)	79	1,59	1,16	1,15	1,13	1,15	1,32	1,29	1,26	1,29	1,30
	102	1,78	1,24	1,18	1,22	1,22	1,41	1,35	1,45	1,40	1,42

*) aus dem Halbwertswinkel
**) Ein Präparat, nach jedesmaligem Wiederquellen weitergedehnt und trocken aufgenommen

nicht vollständig wiedergegeben werden, und dies ist auch um so mehr entbehrlich, als aus den früheren eigenen Untersuchungen (3) (5), sowie den vielfach erwähnten Arbeiten von P. H. Hermans (12) und W. Kast (10) (11) der Typus der Diagramme und der Photometerkurven bekannt ist. So begnügen wir uns damit, an jeder Aufnahme den Verlauf von A_0 sowie der kombinierten Interferenz A_3 und II_1 durch je drei Kennzahlen zu charakterisieren. Diese geben der Reihe nach jene Dehnungsgrade an, denen man die idealen Modellsysteme, die hinsichtlich der Richtungsverteilungsfunktion durchgerechnet sind, unterwerfen müßte, um einen möglichst ähnlichen Verlauf der Interferenzen an diesen zu erhalten. Diese drei Systeme sind:

1. I. Grenzfall bei Annahme stäbchenförmiger Mizellen
2. I. Grenzfall bei Annahme blättchenförmiger Mizellen
3. II. Grenzfall bei Annahme stäbchenförmiger Mizellen.

Das Vorgehen sei an zwei charakteristischen Beispielen erläutert.

Abb. 9a zeigt den Verlauf von A_0 im Diagramm eines trocken aufgenommenen R-Fadens aus 8proz. Viskose mit einem experimentellen Äquivalenzdehnungsgrad $v_a = 1{,}66$, wobei die Kurve so normiert ist, daß sie für $\alpha = 0$ den Wert 1 besitzt.

Tabelle 3
Auswertung des Reflexes $A_3 + II_1$ bei „F-Fäden"

Zellulosekonz. in der Viskose	Experim. Daten: Dehnungsgrad v in %	Dehnungsgrad v_a	$v_{a,theor.}$ gem. d. Theorie d. aus Kurvenvergleich	$v_{a,theor.}$ gem. d. Theorie d. aus Flächenvergleich	$v_{a,theor.}$ gem. d. Verzerr. f. Blättchen aus Kurvenvergleich	$v_{a,theor.}$ gem. d. Verzerr. f. Stäbchen aus Flächenvergleich	$v_{a,theor.}$ gemäß dem II. Grenzfall aus d. Halbwertswinkel
13,8 %	24	1,27	1,50	1,46	—	1,12	1,10
	35,5	1,43	1,58	1,58	—	1,21	1,22
	55	1,76	2,10	2,03	—	1,60	1,65
8 %	34	1,40	1,43	1,42	1,13	1,13	1,10
	56,5	1,72	1,75	1,75	1,30	1,32	1,36
	83	2,16	2,50	2,40	—	2,18	1,80
6,3 %	27	1,33	1,35	1,32	—	1,07	1,05
	57	1,75	1,77	1,78	—	1,40	1,45
	87	2,24	(2,60)	2,30	—	2,06	1,76
6 %*)	34	1,39	1,40	1,40	—	1,11	1,10
	64	1,82	1,73	1,71	—	1,34	1,38
	91	2,19	2,35	2,20	—	1,92	1,75
1,9 %	40	1,40	(1,25)	1,13	—	1,0	1,05
	62	1,62	1,20	1,17	—	1,0	1,05
	85,5	1,88	1,50	1,48	—	1,16	1,28
0,98 %	55	1,43	—	(1,3)	—	1,1	1,05

*) 8 proz. Viskose, 1:20 verdünnt und im Hochvakuum wieder auf 6 Proz. ankonzentriert

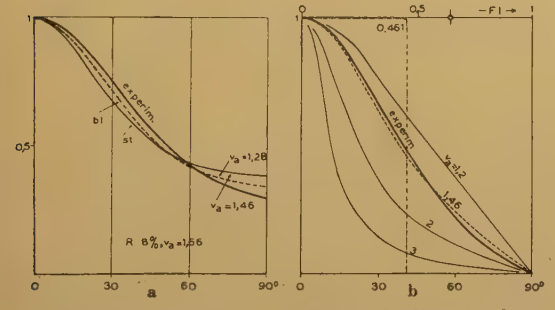


Abb. 9 Veranschaulichung des Vorganges beim Vergleich des experimentellen und theoretischen Schwärzungsverlaufes von A_0

Diese Kurve wurde der Reihe nach mit den Kurvenscharen verglichen, die sich aus den drei Theorien für A_0 bei einer Anzahl von Dehnungsgraden ergeben, und jedesmal jene Kurve herausgesucht, welche der experimentellen am besten entspricht. Die richtige Auswahl wurde bei kleineren Abweichungen in der Form so getroffen, daß man der Reihe nach jene theoretischen Kurven feststellt, welche die experimentelle bei 30, 60 und 90° schneiden. In den Tabellen 1—4 sind diese theoretischen Dehnungsgrade aufgeführt. Liegen die theoretischen Werte nahe beisammen, so bedeutet dies, daß die experimentelle Kurve mit den theoretischen der Form nach gut übereinstimmt, und ihr ebenfalls in den Tabellen aufgeführter Mittelwert kann dann als jener von der Theorie geforderte Dehnungsgrad bezeichnet werden, bei welchem die beste Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve erreicht wird. Bei unserem Beispiel in Abb. 9 ergibt sich für den I. Grenzfall bei Annahme stäbchenförmiger Teilchen die mit st bezeichnete theoretische Kurve, die dem Dehnungsgrad $v_a = 1{,}46$ entspricht. I. Grenzfall und blättchenförmige Teilchen führen auf die mit bl bezeichnete theoretische Kurve mit dem Dehnungsgrad $v = 1{,}28$.

In zahlreichen Fällen ist aber die Übereinstimmung der Form zu mangelhaft, so daß ein solches Vorgehen nicht sinnvoll erscheint. Hier wurde der

Tabelle 4
Auswertung des Reflexes $A_3 + II_1$ bei „R-Fäden"

Zellulosekonz. in der Viskose	Experim. Daten: Dehnungsgrad v in %	Dehnungsgrad v_a	$v_{a,theor.}$ gem. d. Theorie d. aus Kurvenvergleich	$v_{a,theor.}$ gem. d. Theorie d. aus Flächenvergleich	$v_{a,theor.}$ gem. d. Verzerr. f. Blättchen aus Kurvenvergleich	$v_{a,theor.}$ gem. d. Verzerr. f. Stäbchen aus Flächenvergleich	$v_{a,theor.}$ gemäß dem II. Grenzfall aus d. Flächenvergleich
13,8 % (trocken)	30	1,18	1,15	1,52	1,16	—	1,08
	50	1,32	1,45	1,55	1,16	—	1,08
	65,5	1,52	1,65	1,61	1,21	—	1,22
13,8 % (naß)	30	1,18	1,60	1,55	1,20	—	1,10
	65,5	1,52	1,90	1,85	1,50	—	1,48
8 % (trocken)	47,5	1,40	1,30	1,35	1,06	—	1,03
	79	1,66	1,40	1,45	1,11	—	1,10
	109	1,94	1,75	1,72	1,30	—	1,35
6,3 % (trocken)	35	1,29	1,45	1,43	1,14	—	1,10
	70	1,58	1,57	1,52	1,16	—	1,20
	109	1,94	1,85	1,80	1,35	—	1,42
6,3 % (trocken, DS*))	66	1,55	1,42	1,43	1,12	—	1,05
	78	1,65	1,55	1,52	1,17	—	1,17
	104	1,89	1,80	1,75	1,32	—	1,40
	120	2,06	2,15	1,98	1,75	—	1,63
6,3 % (naß)	46	1,38	1,75	1,70	1,35	1,32	1,45
	62	1,52	1,78	1,78	1,40	1,38	1,50
	94	1,79	2,05	1,96	1,60	1,57	1,60
	105	2,01	2,15	2,02	1,75	1,68	1,67
1,9 % (trocken)	58	1,43	1,2	1,1	1,0	—	1,0
	79	1,59	1,36	1,33	1,07	—	1,02
	102	1,78	1,36	1,33	1,07	—	1,02
1,9 % (naß)	79	1,59	1,53	1,55	1,21	—	1,20
	102	1,78	1,65	1,61	1,25	—	1,25

*) Ein Präparat; nach jedesmaligem Wiederquellen weitergedehnt und trocken aufgenommen

Vergleich darauf begründet, daß nach Umzeichnung auf „Menge", d. h. nach Durchmultiplizieren beider Kurven mit cos α und Normierung auf den Wert 1 bei $\alpha = 0$, jene theoretische Kurve als die passendste angesehen wurde, welche mit den Koordinaten die gleiche Fläche einschließt. Abb. 9b macht für dasselbe Diagramm diese Art der Auswertung verständlich. Die experimentelle Kurve von Abb. 9a mit cos α durchmultpliziert gibt die experimentelle Kurve von Abb. 9b. Diese ist den ebenfalls mit cos α multiplizierten Kurven für den I. Grenzfall bei stäbchenförmigen Teilchen und $v_a = 1{,}2$, 1,46, 2 und 3 gegenübergestellt. Die experimentelle Kurve und die theoretische für $v = 1{,}46$ haben die gleiche eingezeichnete Fläche 0,461, so daß $v_a = 1{,}46$ als der passendste Wert angesehen werden darf. Das gesamte, so durchgearbeitete Material ist in den Tabellen 1—4 niedergelegt. Bei guter Übereinstimmung der Form wurde also die erste Art des Vorgehens gewählt, bei schlechterer, insbesondere stets beim II. Grenzfall, die zweite Art.

Man könnte natürlich leicht weitere Kriterien für die Ermittlung der theoretischen Dehnungsgrade angeben, so etwa die Halbwertsbreite, wie dies von unserer Seite in früheren Arbeiten geschehen ist (5) [und neuerlich von W. Kast (15)], oder $\sin^2\alpha$, den Mittelwert des Sinusquadrates der Ebenennormalen mit der Dehnungsrichtung bei vollständiger Orientierung nach P. H. Hermans und J. J. Hermans (9) (12). Wir möchten an dieser Stelle nicht weiter diskutieren, welches Vorgehen das zweckmäßigste ist, und uns mit der Feststellung begnügen, daß die von uns angewendeten Verfahren zu eindeutigen Ergebnissen führen, untereinander auch bei den in der Kurvenform am schlechtesten stimmenden Fällen gute Übereinstimmung ergeben und nicht allzu zeitraubend sind.

Wenn wir die Tabellen 1—4 vergleichend betrachten, so kann zunächst ein generell gültiges Ergebnis entnommen werden: je niedriger die Konzentration der Ausgangsviskose ist, desto langsamer erfolgt die Orientierung. Der von Hermans für Viskosekonzentrationen von 4 bis 10% festgestellte wichtige Befund gilt also demnach auch im Bereich von ~1 bis 14%.

Eine Schwierigkeit in der weiteren Diskussion besteht darin, daß man zunächst nicht weiß, welche Form der Mizellen man zugrundelegen soll. Nimmt man z. B. Blättchen an, so orientiert sich, wie aus Tabelle 2 entnommen werden kann, bei den gequollen aufgenommenen R-Fäden die A_0-Ebene langsamer, als es der I. Grenzfall verlangt, während sich unter der gleichen Annahme nach Tabelle 4 die $(A_3 + II_1)$-Ebene für alle Fäden mit Ausnahme des aus der 1,9 proz. Viskose gesponnenen zu schnell in die Dehnungsrichtung einstellt. Legen wir für den gleichen Fall der Auswertung jedoch Stäbchen zugrunde, so orientiert sich A_0 für die hohe Konzentration zu schnell (im Vergleich zur Theorie), für die mittlere und kleine Konzentration zu langsam; $(A_3 + II_1)$ dagegen zeigt jetzt durchaus zu langsame Orientierung.

Dieses Beispiel läßt erkennen, daß weder mit der Theorie für Stäbchen noch mit der für Blättchen bei Annahme des I. Grenzfalles eine vernünftige Wiedergabe der Experimente möglich ist, denn es ist widersinnig, verschiedenen Netzebenen ein und desselben Teilchens verschiedene Deformationsgrade zuordnen zu wollen. Es liegt aber sofort die Frage nahe, ob es nicht eine zwischen Stäbchen und Blättchen liegende — scheinbare — Form gibt, bei der man für beide Ebenen, A_0 und $(A_3 + II_1)$, zum gleichen theoretischen Dehnungsgrad kommt. Erst eine solche Zahl könnte als Grundlage für eine weitere Diskussion verwendet werden. Auf streng rechnerischer Basis sind solche Übergangsformen kaum faßbar. Für eine Orientierung scheint uns aber ein Vorgehen brauchbar, das durch Abb. 10 veranschaulicht sei. Die Abszisse ist ein Maß

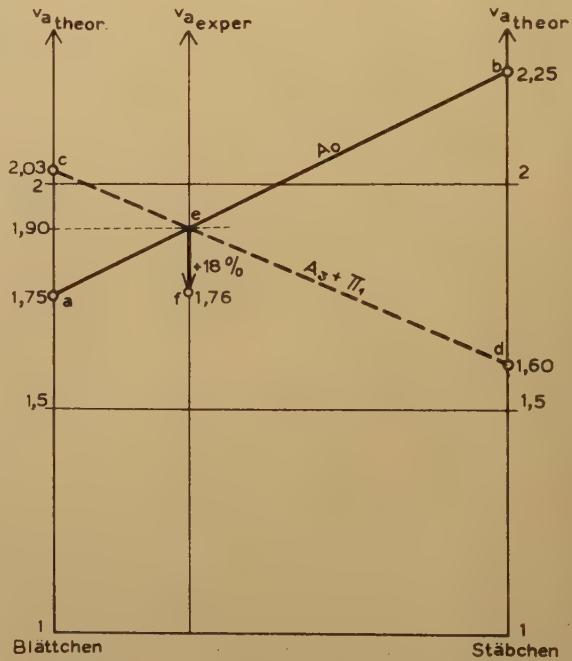


Abb. 10 Zur Bestimmung der „scheinbaren" Teilchenform

für die Form, derart, daß der linke Endpunkt reinen Blättchen, der rechte reinen Stäbchen zugeordnet wird. Wir greifen nun als Beispiel einen F-Faden mit $v_a = 1{,}76$ heraus. Der A_0 zuzuordnende Dehnungsgrad bei Blättchengestalt ist nach Tabelle 1 $v_a = 1{,}75$, der unter Annahme von Stäbchen ermittelte $v_a = 2{,}25$. Den ersten Wert tragen wir auf der linken, der Blättchen-Ordinate, auf (Punkt a), den zweiten auf der rechten, der Stäbchen-Ordinate (Punkt b). Für die verschiedenen Übergänge zwischen Blättchen und Stäbchen wird zweifellos der theoretische Dehnungsgrad auch kontinuier-

lich von 1,75 in 2,25 übergehen. Wir bringen dies zum Ausdruck, indem wir die beiden Punkte a und b durch eine Gerade verbinden. In gleicher Weise gehen wir bei $(A_3 + II_1)$ vor. Der von der Theorie für Blättchen verlangte Dehnungsgrad beträgt für dieses Beispiel nach Tabelle 3 $v_a = 2{,}03$, welchen Wert wir wieder auf der Blättchen-Ordinate auftragen (Punkt c); der für Stäbchen verlangte ist $v_a = 1{,}60$, der zum Punkt d führt. Nun verbinden wir c mit d und schneiden mit der Verbindungslinie von a und b. Vom Schnittpunkt e nehmen wir nun an, daß seine Abszisse uns qualitativ die Form der Mizelle anzeigt, während seine Ordinate ($v_a = 1{,}90$) jenen Dehnungsgrad angibt, bei welchem für diese Form A_0 und $A_3 + II_1$ nach der Theorie einen mit dem Experiment übereinstimmenden Verlauf zeigen würden. Es bedarf kaum einer Erläuterung, daß ein solches Vorgehen nur eine Näherung darstellt, denn wenn wir die Verbindung der zu A_0 gehörigen Punkte a und b durch eine gerade Linie herstellen, so legen wir damit bereits eine bestimmte Skala von Formen auf der Abszisse fest, und man kann nicht ohne weiteres behaupten, daß eben diese Skala für die auf $(A_3 + II_1)$ bezügliche Verbindungslinie von c und d wieder eine Gerade ergibt. Als erster Versuch eines formalen Eindringens in ein zwischen Stäbchen- und Blättchengestalt liegendes Verhalten scheint uns aber dieser Weg doch zweckmäßig und für qualitative Schlüsse zweifellos brauchbar.

Das besprochene Beispiel führt also zur Aussage, daß eine Dehnung im F-Zustand entsprechend $v_a = 1{,}76$ (nach Trocknung) eine Orientierung für

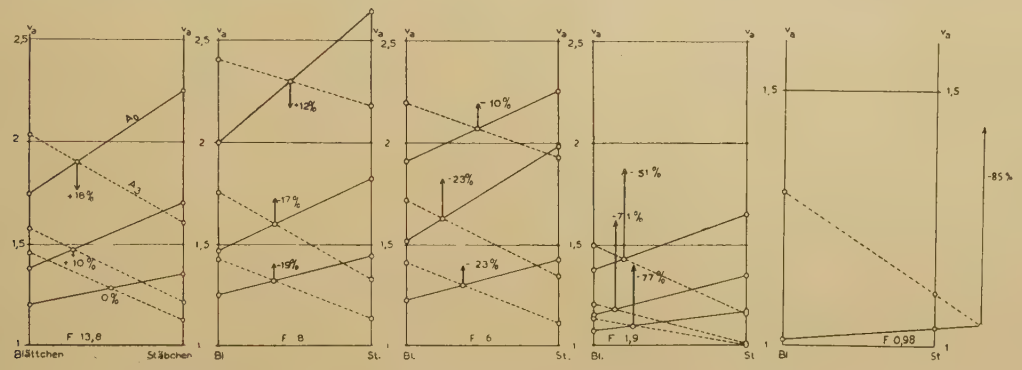


Abb. 11 Bestimmung der scheinbaren „Form" und des theoretischen Dehnungsgrades für affine Verzerrung, F-Fäden

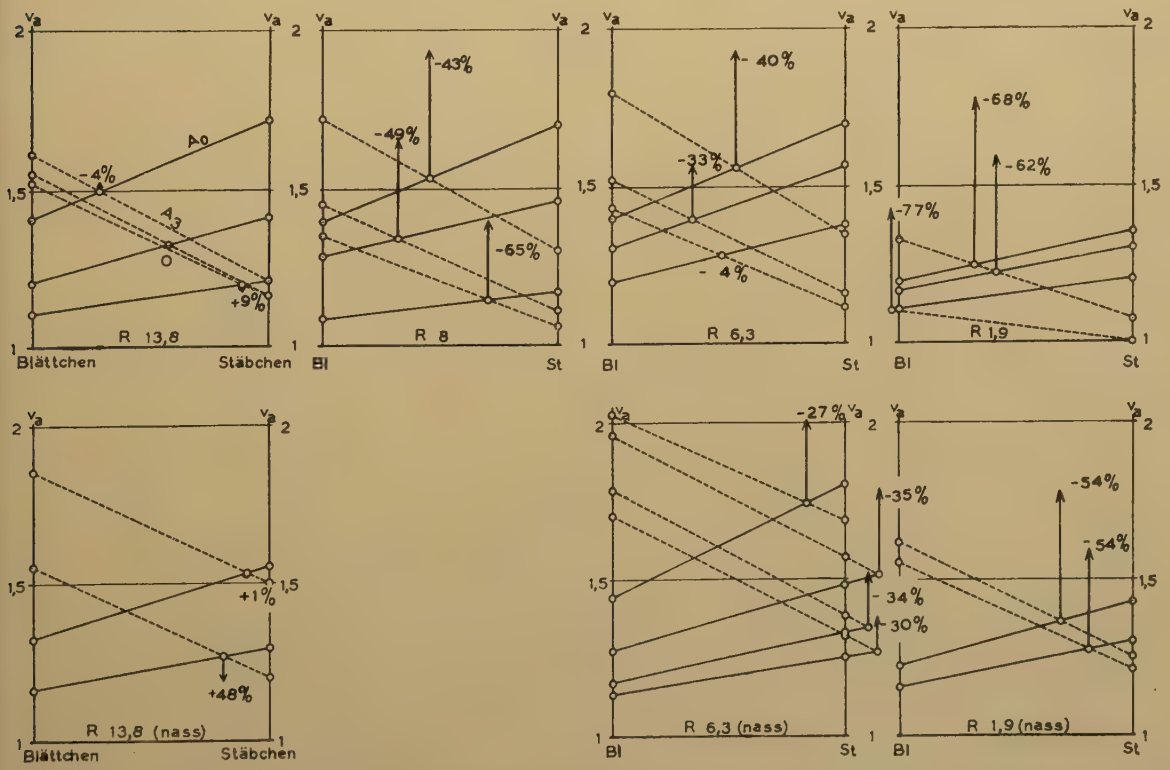


Abb. 12 Bestimmung der scheinbaren „Form" und des theoretischen Dehnungsgrades für affine Verzerrung, R-Fäden: trocken aufgenommen (oben) und naß aufgenommen (unten)

A_0 und $A_3 + II_1$ ergibt, wie sie für eine nahe der Blättchenform liegende Gestalt nach der Theorie des I. Grenzfalles bei einem $v_a = 1{,}90$ zu erwarten ist. Um den Unterschied zwischen dem theoretischen und experimentellen Dehnungsgrad anschaulich zu machen, wurde vom Punkt e, dessen Lage den theoretischen Dehnungsgrad anzeigt, ein bis zum experimentellen Dehnungsgrad reichender Pfeil eingezeichnet (Endpunkt bei f). Der abwärts gehende Pfeil bedeutet also, daß die experimentelle Dehnung kleiner ist als die von der Theorie für die Erreichung des gleichen Ordnungsgrades geforderte: Die Orientierung erfolgt im Vergleich zur Theorie schnell. Ein aufwärts gehender Pfeil bedeutet umgekehrt eine relativ zur Theorie zu langsame Orientierung. Die Länge des Pfeils gibt anschaulich die Größe der Abweichung an. Der beigefügte Wert bedeutet die Abweichung der theoretischen Dehnungsprozente von den experimentellen, gemäß

$$\left(\frac{V_{\text{theor.}} - 1}{V_{\text{exp.}} - 1} - 1 \right) \cdot 100.$$

Bei unserem Beispiel beträgt dieser Unterschied 18%.

In der beschriebenen Weise wurde nun bei allen Experimenten vorgegangen, und so sind die Abb. 11 und 12 entstanden. Es kann als sicher gelten, daß ein Teil der offensichtlichen Unregelmäßigkeiten auf experimentelle Fehler zurückzuführen ist. Wir werden uns also damit begnügen müssen, die Ergebnisse mehr in ihrer Gesamtheit zu betrachten und einzelnen Abweichungen nicht allzu großes Gewicht zuzuordnen.

Wir wollen nun kurz die drei Typen von Präparaten an Hand der Abb. 11 und 12 und der Tabellen 1—4 besprechen.

F-Fäden, trocken aufgenommen, orientieren sich bei Verwendung von 13,8 proz. Viskose etwas zu rasch, bei 8 und 6% im Durchschnitt etwas zu langsam und bei 1,9% sehr beträchtlich zu langsam.

Die Einführung der „variablen Form" hat also an der qualitativen Feststellung abnehmender Orientierungsgeschwindigkeit mit abnehmender Konzentration nichts geändert. Die Punkte liegen im großen und ganzen mehr gegen die Blättchenseite zu, bei der 1,9 proz. Viskose sehr ausgeprägt. Die noch verdünntere 0,98 proz. Viskose zeigt eine auffallende Umkehr. Während A_0 nur eine sehr geringe Andeutung einer Orientierung erkennen läßt, ist A_3 bereits merkbar am Äquator verstärkt. Kast (8) hat ebenfalls gelegentlich — an technischen Fäden — geringe Andeutungen einer besseren Orientierung von A_3 beobachtet, dort hat es sich aber immer um Kupferseiden gehandelt, die noch als Blaufäden verstreckt worden waren. Bei aus Viskose regenerierten Seiden ist der Effekt unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden. Verwenden wir zur Formbestimmung die im vorstehenden verwendete Auftragung, so schneiden sich die geraden Linien innerhalb der Figur überhaupt nicht. Das bedeutet also, daß auch eine gleichstarke Entwicklung von A_0 und A_3, wie sie beim Stäbchen gegeben ist, nicht ausreicht, um das Verhalten zu erklären. A_3 benimmt sich so wie die Blättchenebene, A_0 wie die Seitenebene. Wir kommen auf diese bemerkenswerte Tatsache noch zurück.

Bei hoher und mittlerer Viskosekonzentration ist die Übereinstimmung mit der Theorie des I. Grenzfalles wesentlich besser, als etwa nach den P. H. Hermansschen Formulierungen zu erwarten war.

Der Vergleich mit den Aussagen des II. Grenzfalles zeigt, daß dieser durchwegs eine schnellere Orientierung verlangt.

R-Fäden, trocken aufgenommen. Wieder nimmt die Orientierungsgeschwindigkeit mit abnehmender Viskosekonzentration sehr erheblich ab. Sehr auffallend ist die praktisch vollständige Übereinstimmung mit dem I. Grenzfall bei der höchsten Konzentration. Bei mittleren und niederen Konzentrationen erfolgt die Orientierung mehr und mehr zu langsam. Hinsichtlich der „Form" liegen die Punkte meist nahe der Mitte zwischen Stäbchen und Blättchen.

Der Vergleich mit dem II. Grenzfall zeigt auch hier ein Zurückbleiben der experimentellen Orientierung.

R-Fäden, naß aufgenommen. Diese Serie scheint uns besonders aufschlußreich, weil hier alle durch die Trocknung gegebenen Komplikationen wegfallen. Die Konzentrationsabhängigkeit ist wieder die gleiche. Es besteht wieder gute Übereinstimmung mit dem I. Grenzfall bei hoher Konzentration, die bei mittlerer und niederer Konzentration schlechter wird. Auffallenderweise liegen aber alle Punkte nahe der Stäbchenachse oder sogar noch ein wenig jenseits derselben, was eine gewisse Umkehr des Blättcheneffektes, wie bei den aus 0,98 proz. Viskose gesponnenen F-Fäden, bedeutet.

Der II. Grenzfall fordert wieder eine raschere Orientierung, als sie tatsächlich vorliegt, so daß wir von seiner näheren Diskussion, wie auch bei den anderen Fadentypen, absehen möchten.

Wenn wir unser Augenmerk nochmals auf die scheinbare Form der Mizelle lenken, so können wir zusammenfassend folgende Feststellungen machen:

1. Die R-Fäden, naß aufgenommen, zeigen sehr genähert ein dem reinen Stäbchentypus entsprechendes Verhalten, während

nach der Trocknung die Punkte nicht weit von der Mitte zwischen Stäbchen- und Blättchenachse liegen. Die Trocknung hat also den Blättchencharakter verstärkt (Qualität der Orientierung nach Kast (18) ist schlechter geworden), ohne daß sich der Orientierungsgrad wesentlich geändert hätte (Quantität der Orientierung nach Kast (18) ist erhalten geblieben).

2. Die trocken aufgenommenen F-Fäden liegen im großen und ganzen zwischen Stäbchen und Blättchen. Bei verdünnter Viskose (1,9%) erfolgt starke Annäherung an die Blättchenform, die bei der verdünntesten Viskose 0,98% in einem verkehrten Blättcheneffekt, d. h. einen solchen nach A_3, umschlägt (Abb. 13).

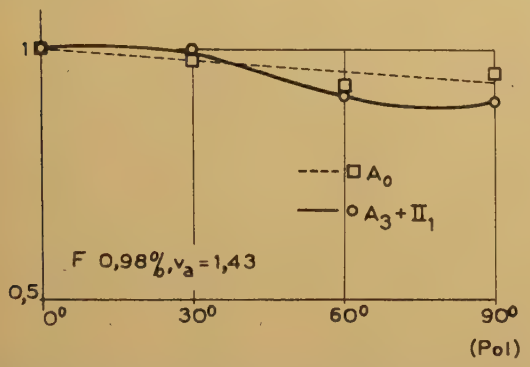


Abb. 13 Schwärzungsverteilung längs A_0 und $A_3 + II_1$ bei dem aus 0,98%iger Viskose gesponnenen F-Faden; trocken aufgenommen

V. Deutungsversuche

1. Über die affine Verzerrung und ihr Zusammenwirken mit anderen Mechanismen

Es scheint uns wertvoll festzustellen, inwieweit in einem mizellaren System die Mizellen hinsichtlich ihrer Lage den Gesetzen der affinen Verzerrung folgen, d. h. inwieweit sie sich benehmen, als wären sie in einem zähen Medium, das affin verzerrt wird, zusammenhanglos eingebettet. Abweichungen von diesem Verhalten lassen auf das Wirksamwerden der zweifellos stets vorhandenen Netzstruktur schließen. Zahlreiche Beobachtungen weisen darauf hin, daß bei Zellulosederivaten der I. Grenzfall oft recht gut realisiert ist; so insbesondere bei Estern mit großer Seitenkette wie Zelluloseamyloxalat, (1), Zellulosecetyloxalat, aber auch bei Nitrozellulose. Im Falle der regenerierten Zellulose ist seine Brauchbarkeit umstritten. Während der eine von uns gemeinsam mit Baule und Treer (5) auf Grund von Experimenten gemeinsam mit P. H. Hermans und Platzek (3) bei Fäden aus technischer Viskose zu einer einigermaßen guten Übereinstimmung gekommen war, machen P. H. Hermans, J. J. Hermans und Mitarbeiter (9) die wichtige Feststellung, daß die Orientierungsgeschwindigkeit erheblich von der Konzentration der Viskose abhängt, aus welcher die Fäden gesponnen wurden. Sie finden dann, daß wohl R-Fäden aus Viskose geringer Konzentration annähernd die Forderungen der Theorie erfüllen, sich aber F-Fäden sehr erheblich rascher orientieren und zwar umso rascher, je höher die Ausgangskonzentration der Viskose ist. Es ist richtig, daß die bei Untersuchung gemeinsam mit Baule und Treer unterbliebene Berücksichtigung der II_1-Interferenz die Übereinstimmung verschlechtern würde, aber die Diskrepanz gegenüber den Ergebnissen der Hermansschen Schule ist sicher nur z. T. auf diesen Umstand zurückzuführen; zum andern Teil auf die Art und Weise, wie Hermans und Mitarbeiter (9) (12) die Orientierung darstellen. Sie verwenden wie erwähnt zur Charakterisierung eines Ordnungszustandes die Kennzahl $\sin^2\alpha$, d. i. das mittlere Quadrat des Sinus der Winkel, welche die Mizellen mit der Dehnungsrichtung einschließen. Diese Größe hat wohl den unschätzbaren Vorteil, mit optischen Messungen in sehr übersichtlicher Weise zusammenzuhängen und auch aus Röntgendaten trotz der Überlagerung von A_3 und II_1 exakt bestimmbar zu sein, weist aber für Zwecke des Vergleichs zwischen Experiment und Theorie den Nachteil auf, daß naturgemäß jene Teilchen in der Mittelbildung überbetont werden, die große Winkel mit der Dehnungsrichtung einschließen. Nun ist es eine Eigenschaft des Ansatzes der affinen Verzerrung, daß Teilchen des Ausgangssystems, die einen sehr großen Winkel mit der Dehnungsrichtung einschließen, nur sehr langsam diesen Winkel ändern. Eine geringe Netzartigkeit des Verhaltens (siehe II. Grenzfall), die sich in einem gewissen Ausmaß zweifellos immer zu erkennen gibt, wird aber gerade diese Teilchen rasch aus ihrer Lage wegbewegen, so daß auch bei allgemein guter Übereinstimmung der affinen Ansätze die größten Fehler gerade bei großen Winkeln auftreten und durch die Mittelbildung gemäß $\overline{\sin^2\alpha}$ sehr viel stärker bewertet werden als die übrigen Winkelbereiche. Es war ja nie zweifelhaft, daß im Falle der regenerierten Zellulose ein Netz vorliegt, und diese Auffassung wurde von dem einen

von uns auf Grund von Deformationsversuchen seit langem vertreten, durchaus in Übereinstimmung mit Hermans, teils auch in gemeinsamen Publikationen (3). Es sollte das Aufzeigen einer weitgehenden Stimmigkeit des I. Grenzfalles auch keineswegs das Auftreten netzartiger Züge leugnen, wie sie, durch die Art der Mittelbildung verstärkt, im $\overline{\sin^2\alpha}$ in Erscheinung treten. Auf der anderen Seite kann aber nicht übersehen werden, daß der I. Grenzfall bei den konzentrierten Viskosen viel besser als etwa der II. Grenzfall die mittlere Orientierung und auch die Form der Kurven wiedergibt. Die Übereinstimmung der theoretischen Dehnungsgrade bei 30, 60 und 90° in den Tabellen 1—4 ist ein Maß dafür. Zweifellos ist andererseits das J. J. Hermanssche verallgemeinerte Netz eine Vorstellung, die den Tatsachen vielfach sehr nahe kommt, und wir möchten das bei den verdünnteren Viskosen festgestellte Zurückbleiben der experimentellen Orientierung hinter der vom I. Grenzfall verlangten auf den Einfluß eines entsprechend lockeren Netzes zurückführen, in dem zufolge seiner Lockerheit die rückläufigen Maschen des Netzes dazu führen, daß sich viele Teilchen, zum Teil entgegengesetzt zur Einstellrichtung, herumdrehen müssen, bevor eine weitgehende Orientierung möglich ist. In dem Maß, wie das Netz dichter wird, sollte sich das Verhalten, falls diese Vorstellung die allein beherrschende wäre, dem II. Grenzfall annähern. Tatsächlich finden wir eine Annäherung an den I. Grenzfall. Bei den trocken aufgenommenen F-Fäden bliebe immer noch die Möglichkeit, einen durch Rückschrumpfung vorgetäuschten Effekt zu sehen. Die naß aufgenommenen R-Fäden dagegen zeigen ebenfalls mit wachsender Konzentration der Viskose eine deutliche Annäherung an den I. Grenzfall. Es scheint auch durchaus plausibel, daß die Dichtigkeit, ob sie jetzt im geringen Quellungsgrad oder selbst bei beträchtlichem Quellungsgrad in vielfachen Vernetzungen ihren Ausdruck findet, dazu führt, daß die affine Raumverzerrung bis in die mizellaren Dimensionen hinab gilt. Jede Abweichung davon ist ja eine Störung der räumlichen Verhältnisse, zu deren Ausgleich Platz vorhanden sein muß. Die Hermanssche Formulierung, daß der I. Grenzfall dann weitgehend realisiert sein wird, wenn das Netz genügend zusammengefaltet ist — bei geringem Quellungsgrad —, so daß sich die Mizellen ungehindert durch ihre gegenseitige Verhängung gemäß den Gesetzen der affinen Verzerrung bewegen können, kann daneben durchaus zu Recht bestehen. Die räumliche Enge ist bestrebt, die affine Verzerrung anzunähern; wenn das System (im Sinne von Hermans) genügend Dehnungsreserven durch Einfaltung hat, dann wird sie auch erfolgen. Haben die einzelnen Kettenglieder dagegen Platz zu seitlichem Ausweichen (hohe Quellung, geringe Vernetzung), so zwingt sie die räumliche Enge nicht im gleichen Ausmaß in die affine Ordnung, und das Verhalten muß sich daher gemäß der größeren oder kleineren Zahl von Netzstellen dem J. J. Hermansschen Netz annähern. Die Orientierungsgeschwindigkeit dieses verallgemeinerten Netzes kann je nach der Zahl der statistischen Fadenelemente zwischen den Netzstellen größer oder kleiner als bei der affinen Verzerrung sein. Wir fanden fast durchwegs kleinere Orientierungsgeschwindigkeit. In allen Einzelheiten ist das Zusammenwirken von räumlicher Enge und Einfaltung noch nicht zu überblicken; es scheint uns aber keinem Zweifel zu unterliegen, daß eine endgültige Formulierung den Gesichtspunkt, daß im Falle von Netzstrukturen die affine Verzerrung wesentlich ein Ausdruck der räumlichen Enge ist, entsprechend berücksichtigen muß.

2. Die „scheinbare" und wirkliche Gestalt der Mizellen

Aus Röntgen-Kleinwinkelmessungen wissen wir, daß die gittermäßig geordneten Bereiche, die wir als Mizellen bezeichnen, bändchenförmige Gestalt aufweisen (23). Die Theorie der affinen Verzerrung verlangt für solche Teilchen, daß die Blättchenebene A_0 sich rascher orientiert als die Seitenebene A_3. Da diese Forderung vom Experiment erfüllt war, erschien die Blättchengestalt neuerlich unter Beweis gestellt. P. H. Hermans (16) hat nun das Augenmerk auf den Umstand gelenkt, daß im Bereich technischer Seiden diese bevorzugte Orientierung der Blättchenebene nicht immer vorhanden ist (z. B. bei Lilienfeldseide), und Kast (10) (15) hat systematische Untersuchungen an Kunstseiden angestellt und die bemerkenswerte Feststellung gemacht, daß die technologischen Eigenschaften um so besser sind, je besser A_3 im Verhältnis zu A_0 orientiert ist (Qualität der Orientierung). Der „Blättcheneffekt" ist also, technologisch gesehen, nicht wünschenswert.

Durch die vorliegende Untersuchung ist nun Material beigebracht, wie es sich mit

der Qualität der Orientierung im Verlaufe der Dehnung bei F- und R-Fäden, sowie im Verlaufe der Trocknung gedehnter R-Fäden verhält. Rein formal nach der Theorie des I. Grenzfalles bedeutet die raschere Orientierung von A_0: das Vorliegen einer Blättchengestalt mit A_0 als Blättchenebene; gleich rasche Orientierung von A_0 und A_3: ein quadratisches Stäbchen; raschere Orientierung von A_3: Blättchengestalt mit A_3 als Blättchenebene. Solange die verschiedenen Qualitäten auf die verschiedenen Kunstseidentypen verteilt schienen, wie es nach den ersten Feststellungen von Hermans noch der Fall war, konnte man allenfalls daran glauben, daß die Gestalt der Mizellen von den Herstellungsbedingungen abhänge und die aus der formalen Anwendung der Theorie gefolgerte Form die tatsächliche sei (17). Das obige Material läßt aber überzeugend erkennen, daß ein und derselbe Typus von Fäden zu verschiedenen scheinbaren Formen führen kann.

Beim Versuch einer Deutung wollen wir zunächst trachten zu erklären, warum die R-Fäden durch Trocknung bei praktisch unveränderter Achsenorientierung sehr deutlich vom Stäbchentypus in den Blättchentypus übergehen. Das Trocknen schafft räumliche Enge, aber bevorzugt in Richtung normal zur Dehnungsrichtung, denn es besteht, wie Hermans sehr eingehend gezeigt hat, bei orientierten Fäden stets eine sehr starke Entquellungsanisotropie. Bei der seitlichen Kontraktion eines ziemlich orientierten Fadens wird aber wegen der zunehmenden räumlichen Enge ein mehr oder weniger affiner Mechanismus einsetzen, der, wie man leicht einsieht, zu einer Drehung von A_0 in die Dehnungsrichtung führen muß. Jetzt gibt sich also die wahre Gestalt der Mizellen zu erkennen, während vorher, bei der Dehnung im gequollenen Zustand, hinsichtlich der seitlichen Dimension das affine Verhalten durch andere Wirkungen verhindert und wegen der mangelnden räumlichen Enge nicht erzwungen werden konnte.

Hier sei noch an einen wichtigen Versuch erinnert, der einen Hinweis auf die tatsächlich vorliegende Blättchengestalt gibt und zugleich die Wirkung der affinen Raumverzerrung in anschaulicher Weise demonstriert. Wie Burgeni und Kratky (22) gezeigt haben, kann man durch Walzen eines frisch hergestellten Fadens aus regenerierter Zellulose eine höhere Orientierung (Folienstruktur) erzeugen. Die Durchleuchtung in der

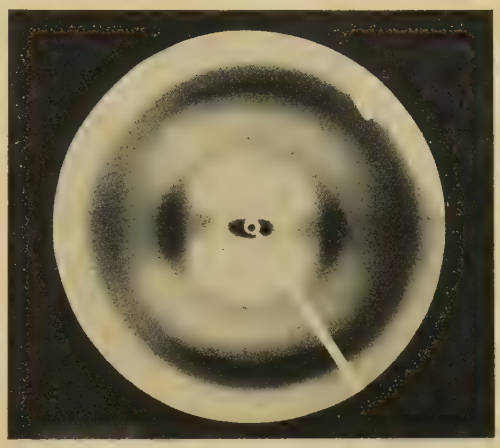


Abb. 14 Höher orientierte regenerierte Zellulose, in der Walzrichtung durchleuchtet

Walzrichtung liefert ein Diagramm von der Art des in Abb. 14 gezeigten. Die A_0- und A_3-Sicheln erscheinen, wie dies dem Winkel der beiden Ebenen im Gitter entspricht, unter 90° gegeneinander verdreht. Dabei liegt A_0 in der Walzebene, während A_3 senkrecht darauf steht, gemäß der erstmalig aus diesem Effekt abgeleiteten Vorstellung, daß A_0 die Blättchenebene darstellt. Sieht man das Diagramm aber genauer an, so erkennt man, daß A_3 und A_4 ein zweites gegenüber dem ersten um 90° verdrehtes Maximum zeigen. Das bedeutet, daß ein kleiner Teil der Blättchen senkrecht auf der Walzebene steht, sich also nicht in diese hineingedreht hat. Wird die Walzung als eine affine Verzerrung aufgefaßt, so ist ein solcher Effekt tatsächlich zu erwarten. Auf die mit ihrer Blättchenebene normal zur Walzebene stehenden Mizellen wird keine Kraft ausgeübt, und die fast senkrecht stehenden drehen sich nach der Theorie aus ihrer Lage nur sehr langsam heraus. Ein analoger Effekt wäre nach der Theorie der affinen Verzerrung bei der Dehnung für die Längsrichtung zu erwarten. Auch dort sollten die mit der Längsrichtung normal zur Dehnungsrichtung liegenden Mizellen wird keine Kraft ausgeübt, und die Richtung ein zweites schwächeres Maximum der Orientierung zu finden sein. Während aber auch in günstigen Fällen das Zustandekommen dieser Erscheinung verhindert wird, weil sich die netzartige Verhängung der Mizellen in ihrer Längsrichtung stets bemerkbar macht, bedingt die offenbar nicht so ausgeprägte Vernetzung in seitlicher Richtung, daß hier der nach der affinen Theorie zu erwartende Effekt wenigstens qualitativ in Erscheinung tritt.

3. Das „Band mit linearen Scharnieren" als Idealmodell

Wenn nun die Blättchengestalt der Mizellen als erwiesen angesehen werden darf, welche Ursache kann dann für die Tendenz der Mizellen angegeben werden, sich gelegentlich sogar bevorzugt mit der Seitenebene A_3 in die Dehnungsrichtung einzustellen? Wir glauben eine Erklärung für dieses Phänomen in einer Betonung der laminaren Aufspaltung in den amorphen Bereichen gefunden zu haben. Von verschiedener Seite wurde die Auffassung vertreten, daß in mizellaren Systemen die dreidimensionalen gittermäßig geordneten Gebilde nicht unvermittelt in Einzelketten ohne seitliche Bindung übergehen, sondern vor allem zweidimensionale Aufspaltung erfolgt; das haben Nowotny und Zahn (18) beim Keratin gezeigt und wurde bei Zellulose verschiedentlich (19), insbesondere von K. H. Meyer und van der Wyk (20) geäußert, und schließlich hat Hermans (21) dieser Vorstellung, die er durch röntgenographische Untersuchung des amorphen Untergrundes stützen konnte, bildhaften Ausdruck verliehen (Abb. 4). Wenn wir diese Idee mit der der Kette aus Mizellen vereinigen, so kommen wir zu einem Idealmodell, in welchem dreidimensionale Bereiche durch zweidimensionale Bänder verbunden sind. Als mechanisches Modell denke man sich etwa einen langen Filmstreifen, auf welchem in kleineren und größeren Abständen starre Blättchen aufgeklebt sind, so daß sich unbeklebte zu beklebten Teilen flächenmäßig etwa wie 2:1 verhalten. Man versteht ohne lange Erklärung, daß die Mizellen relativ zueinander nur Bewegungen ausführen können, die in einer Drehung um die Querrichtung des Bandes bestehen, während jede andere relative Bewegung zu einer Zerrung oder Stauchung der Einzellamellen führen muß. Um die Einschränkung in der gegenseitigen Beweglichkeit der Einzelmizellen noch deutlicher zum Ausdruck zu bringen, stellen wir uns am besten ein langgestrecktes Band vor, welches aus kürzeren starren Streifen zusammengesetzt ist, die durch gewöhnliche „Scharniere", die sich über die ganze Breite des Bandes erstrecken, zusammengehängt sind (Abb. 15). Wir wollen in diesem Sinne von „linearen Scharnieren" sprechen. Bevor wir weitere Folgerungen aus dieser Vorstellung ziehen, sei mit allem Nachdruck betont, daß dieses Modell zweifellos nicht erschöpfend das Verhalten der Zellulose darstellt. Während ein solches Verhalten vielleicht an einer Stelle des Zellulosefadens zutrifft, kann an einer anderen die Vorstellung der durch ein „Kugelgelenk" verbundenen Mizellen, das je nach Umständen stark dehnbar oder weniger dehnbar ist, der Wahrheit näherkommen. Was wir zum Ausdruck bringen wollen, ist die Auffassung, daß im Mittel eine gewisse Behinderung anderer Drehungen als solcher um die Querrichtung der Mizellen besteht. Sie wird durch das Idealmodell, welches andere Bewegungen ohne Zerstörung der Verhängung überhaupt ausschließt, zweifellos übertrieben, während bei allen bisherigen Betrachtungen eine solche Einschränkung überhaupt nicht berücksichtigt worden war.

Abb. 15 Schema des Bandes mit linearen Scharnieren

Es ist nun die Frage zu stellen, wie sich die Deformation eines solchen Bandes mit querliegenden Scharnieren gestaltet. Ein einzelnes Band ist durch die Richtung der Scharniere charakterisiert, die innerhalb des ganzen Bandes zueinander parallel liegen. Die Längsachsen der einzelnen Kettenelemente liegen alle in der durch die Mitte der Scharniere hindurch gelegten Normalebene, innerhalb deren sie jede Richtung einnehmen können. Wir bezeichnen diese Ebene als Hauptschnitt (Abb. 15). Zum Unterschied von der durch „Kugelgelenke" verbundenen Kette von Mizellen (Abb. 2 und 3), die eine Mannigfaltigkeit aller Richtungen enthalten kann, belegen die Repräsentationspunkte der Blättchenebenen eines solchen Bandes auf der Lagenkugel nur einen Großkreis, dessen Pol den Repräsentationspunkt der Scharniere oder der „Achse" des Bandes darstellt. In einem ungeordneten Objekt müssen wir uns also viele solcher Bänder denken, derart, daß die Repräsentationspunkte der Achsen die Lagenkugel gleichmäßig belegen.

Die Darstellung einer Kette mit bestimmtem Hauptschnitt durch ein kreisförmiges Band wäre als Symbol für die Richtungsmannigfaltigkeit der Einzelblättchen aufzufassen. Wollen wir im Rahmen des Idealmodells der Wahrheit möglichst nahe kommen, so müssen wir uns vorstellen, daß die Längsachsen der Blättchen im Hauptschnitt im allgemeinen Fall ein ebenes Netz bilden.

Der Ordnungsvorgang bei der Deformation eines solchen Gebildes kann in zwei Komponenten zerlegt werden; einerseits die Streckung der Netze unter Beibehaltung der Lage des Hauptschnittes und andererseits eine Drehung des Hauptschnittes, die im allgemeinen gegen die Dehnungsrichtung zu erfolgt.

Es liegt nahe, hinsichtlich der Orientierungsvorgänge in Anlehnung an die gewohnten Vorstellungen bestimmte Grenzfälle zu diskutieren, die im Prinzip einer rationellen formelmäßigen Erfassung zugänglich sind.

α) Dehnbare Scharniere, affine Bewegung der Blättchenschwerpunkte

Eine exakte Durchrechnung des Modelles des Bandes mit linearen Scharnieren unter Zugrundelegung einer Kompensation der Schubkräfte, die von dem affin verzerrten umgebenden Medium ausgeübt werden, ist eine mathematisch kaum durchführbare Aufgabe. Wir wollen daher zunächst einen Grenzfall streng behandeln, der dann realisiert ist, wenn die Kräfte der affinen Verzerrung ausreichen, um die durch lineare Scharniere verbundenen Bänder als ganze in die neue affine Ordnung zu zwingen, d. h. um die Mizellschwerpunkte affin zu verschieben (was eine gewisse Dehnbarkeit der Scharniere voraussetzt), nicht aber, um die Scharniere zu verdrillen. Stellen wir uns also ein solches Band als geschlossenen Kreisring mit den A_3-Ebenen parallel und den A_0-Ebenen normal zur Ringebene vor, was die Allgemeinheit der Betrachtung nicht einschränkt, so wird der Ring als Ganzes die affine Verzerrung mitmachen und zu einer steileren Ellipse werden. Das heißt aber nichts anderes, als daß die A_3-Ebene sich wie eine Blättchenebene benimmt und die Rechnung demnach dieselbe Verteilungsfunktion liefert wie im Falle der affinen Verzerrung unter Zugrundelegung von Blättchengestalt für A_0. Innerhalb der Ringebene hat sich gleichzeitig eine Verzerrung des Kreises zu einer Ellipse abgespielt, wobei die dafür notwendigen Drehungen mit der Scharnierbedingung verträglich sind. Man erkennt auch ohne Rechnung, daß diese Drehungen als affine Verzerrung innerhalb der Kreisebene aufgefaßt werden können, und daß sie auch für eine beliebige Gestalt des Ringes gelten muß. Damit erweist sich unser Modell als formal identisch mit dem bereits bei der expliziten Berechnung der A_3-Verteilungsfunktion für die affine Verzerrung von Blättchen verwendeten. Das Ergebnis läßt sich nun kurz so formulieren: das Modell ergibt eine Orientierung der Achsen der Blättchen wie beim I. Grenzfall, also dem Modell zusammenhangloser Blättchen, während gleichzeitig ein umgekehrter Blättcheneffekt auftritt, d.h. die Orientierung erfolgt so, als ob freischwebende Mizellen mit der A_3- als Blättchen- und der A_0- als Seitenebene der affinen Verzerrung folgen würden. Daraus geht also hervor, daß die Drehung der Blättchenebenen entgegen den Forderungen der affinen Verzerrung erfolgt, wenn auch ihre Schwerpunkte und ihre Längsrichtungen die Bewegung der Umgebung mitmachen.

Stellen wir uns nun ein Modell mit immer schwächeren Scharnieren vor, die schließlich die Eigenschaften von dehnbaren Kugelgelenken annehmen, oder denken wir uns immer stärkere affine Schubkräfte, so können wir alle Übergänge bis zum normalen Blättcheneffekt verstehen.

β) Affine Bewegung der Blättchenflächen.

Aus dem Obigen geht bereits hervor, daß eine affine Bewegung der Blättchenachsen und Schwerpunkte eine „anti"-affine Drehung der Blättchenebene zur Folge hat. Umgekehrt läßt sich leicht zeigen, daß eine affine Drehung der Blättchenebene eine antiaffine Bewegung der Schwerpunkte und Stäbchenachsen zur Folge hat. Es gibt nämlich nur eine Bewegung, bei der sich die Lage der Blättchenebenen hinsichtlich ihrer Winkel mit den Koordinatenachsen in Einklang mit der Raumverzerrung einstellt. Es ist dies die Drehung des Hauptschnittes in die Ebene normal zur Dehnungsrichtung. Um das zu beweisen, betrachten wir wieder ein Band mit linearen Scharnieren in Form eines geschlossenen Kreisringes, dessen Normalenvektor auf der Lagenkugel (A_3) anfänglich einen Polabstand α_0 haben möge. Die Repräsentationspunkte der A_0- (und ebenso der Basis-) Ebenen liegen dann auf einem Großkreis. Definieren wir jeden Punkt auf demselben durch den Polabstand ϑ_0 und das Azimut φ, so gilt die Beziehung: $\operatorname{tang} \alpha_0 \operatorname{tang} \vartheta_0 \cos \varphi = 1$. Erfolgt nun eine affine Deformation mit dem Drehungsgrad v, so würde bei isolierten Blättchen ϑ_0 bei gleichbleibendem φ übergehen in ϑ, bestimmt durch: $\operatorname{tang} \vartheta = \operatorname{tang} \vartheta_0 \, v^{3/2}$. Durch Einsetzen in die Kreisgleichung erhalten wir:

$$\operatorname{tg}\alpha_0 \cdot \nu^{-3/2} \cdot \operatorname{tg}\vartheta \cdot \cos\varphi = 1$$
$$\text{oder } \operatorname{tg}\alpha \operatorname{tg}\vartheta \cos\varphi = 1 \text{ mit } \operatorname{tg}\alpha = \nu^{-3/2} \cdot \operatorname{tg}\alpha_0$$

d. h. in Worten ausgedrückt: wenn wir affine Drehung der Blättchenebenen unter Beibehaltung der linearen Scharniere annehmen, dann verhält sich die Seitenebene in gleicher Weise, wie dies die Basisebene bei gewöhnlicher affiner Verzerrung tut. Fordern wir umgekehrt primär eine affine Drehung der Stäbchenachsen, so haben wir gesehen, daß die Erhaltung der Ringebene, also keine Beanspruchung der Scharniere, eintritt, dafür aber eine antiaffine Orientierung der Blättchenebenen. Es tritt also tatsächlich unter allen Umständen ein Widerspruch zur affinen Orientierung von einzelnen isolierten Blättchen auf. Dieser Widerspruch verschwindet nur bei speziellen Anfangslagen, nämlich senkrecht stehendem (tang $\alpha_0 = \infty$) und horizontal liegendem (tang $\alpha_0 = 0$) Kreisband. Wie sich das Band in Zwischenlagen benehmen wird, hängt offenbar von den Kräften ab, die durch die affine Bewegung auf die einzelnen Glieder ausgeübt wird. Im allgemeinen dürfte wohl der Fall plausibler sein, daß das Band als Ganzes in die affine Ordnung gezwungen wird, da sonst große Verschiebungen entgegen dem umgebenden Medium notwendig wären. Nur im Fall annähernd horizontaler Lage könnte man sich denken, daß das Drehmoment auf die Blättchenebene überwiegt und dann tatsächlich das Hineindrehen des Ringes in die Horizontale erzwingt.

Man hätte also die gleichzeitige Ausbildung zweier Strukturen zu erwarten: einer Faserstruktur nach der Längsachse der Blättchen mit der Dehnungsrichtung als Faserachse, wobei im Sinne des verkehrten Blättcheneffektes die Seitenebenen besser orientiert sind als die Blättchenebenen, und einer Faserstruktur nach der Querrichtung ebenfalls mit der Dehnungsrichtung als Faserachse. Immerhin wird schon ein geringfügiges Wirksamwerden der Netzstruktur genügen, um die Orientierung nach der Normalen zur Dehnungsrichtung unmöglich zu machen.

γ) J. J. Hermannsches Netz.

Räumt man der affinen Verzerrung wegen des Fehlens der räumlichen Enge keine Wirkung ein, sondern betrachtet man die mehr oder weniger dichte Netzstruktur als das Bestimmende, so wird also zunächst die Ausbildung einer doppelten Struktur in Wegfall kommen und nur eine Drehung der Hauptschnitte in die Dehnungsrichtung erfolgen. Einen bestimmten Ordnungszustand werden wir dann am rationellsten so beschreiben, daß wir die Richtungsverteilung der Hauptschnitte angeben und für jeden Hauptschnitt den Grad der verbliebenen Verknäuelung der ebenen Netze innerhalb desselben. Man überblickt wieder leicht, daß bei einem sehr lockeren Netz (großer Wert von n im Sinne von J. J. Hermans, d. h. die Kettenstücke zwischen je zwei Netzpunkten enthalten eine große Zahl von statistischen Kettenelementen) auch bei weitgehender Ausrichtung der Hauptschnitte die Ketten innerhalb derselben noch wenig orientiert sein werden. Ausrichtung der Hauptschnitte bedeutet aber gute Orientierung von A_3; mangelnde Orientierung der Kette innerhalb derselben fehlende Orientierung von A_0; im Extremfall sogar Ringfaserstruktur nach der Querrichtung, mit der Dehnungsrichtung als Achse. Bei einer Röntgenaufnahme normal zur Dehnungsrichtung müßte also A_3 die Verstärkung am Äquator, A_0 sogar am Pol aufweisen. Wir erkennen, daß die Begünstigung von A_3 gegenüber A_0, also eine Umkehr des Blättcheneffektes unabhängig von der speziellen Art des Orientierungsmechanismus — affine Verzerrung oder Hermannssches Netz — zu erwarten ist, sofern wir nur die Wirksamkeit linearer Scharniere annehmen.

Die besprochenen Deformationseigenschaften scheinen bei verschiedenen Faserstoffen, bei denen man eine teilweise Realisierung von „Bändern mit linearen Scharnieren" annehmen darf, jedenfalls qualitativ aufzutreten.

Bei der regenerierten Zellulose ist unter den bisher angewendeten Versuchsbedingungen die Ausbildung zweier Strukturen noch nicht beobachtet worden. Offenbar sind die Netzkräfte zu groß und zwingen alle Ketten in die Dehnungsrichtung. Wir haben nun aber eine plausible und zufriedenstellende Erklärung für die im Vergleich zur Theorie der affinen Verzerrung bei Einzelblättchen zu rasche Orientierung von A_3. Ebenso versteht man, warum eine hohe Qualität der Orientierung (in der Bezeichnung von Kast) zu guten textilen Eigenschaften führt. Wenn die „Scharniere" intakt bleiben, muß nach den besprochenen Prinzipien A_3 besser orientiert sein als A_0, also hohe Qualität der Orientierung bestehen. Wenn nun wegen der einsetzenden räumlichen Enge die hohe Qualität verhindert oder bei der Trocknung zerstört wird, so kann dies nur durch Verdrehung entge-

gen den Bewegungsmöglichkeiten der linearen Scharniere geschehen, d. h. es müssen Störungen irgendwelcher Art in der Verhängung der Mizellen erfolgen, die sich einerseits schädlich auf den Zusammenhalt auswirken, anderseits vielleicht auch zufolge einer unnatürlichen Lage eine weitere Dehnung behindern, denn diese müßte ja nun erst recht Scharniere zerstören. Vielleicht ist auch vornehmlich der zweite Grund der maßgebliche.

Es kann natürlich auch sein, daß bei der Deformation selbst schon die Qualität unterdrückt wird. Dann bewirkt diese bereits die Störung des Zusammenhaltes. In extremer Weise scheint dies beim Dehnen trockener isotroper Fäden (Hermans-Fäden) zu geschehen, die nach der Deformation technologisch wertlos geworden sind. Hier hat die räumliche Enge eine weitgehende affine Bewegung der Einzelblättchen erzwungen, was unvereinbar ist mit dem Intaktbleiben der Scharniere.

Man kann der Sache aber noch einen anderen Aspekt geben. Wenn außerhalb der gittermäßig geordneten Bereiche die Aufsplitterung in höherem Maße in Einzelketten erfolgt, dann wird die gegenseitige Bewegung benachbarter Mizellen nicht mehr durch die Forderung der linearen Scharniere gehemmt. Die Verhängung entspricht mehr einem „Kugelgelenk", und der Bewegung wird nicht mehr der Zwang einer besseren Einstellung von A_3 auferlegt, es erfolgt aus räumlichen Gründen die bessere Einstellung von A_0. Die mindere Qualität des Fadens ist nun nicht durch die Art der Deformation gegeben, sondern schon primär durch die bestehende Aufsplitterung in Einzelketten, welche den Zusammenhalt im Vergleich zu den bandförmigen Verbindungsbereichen schwächt. Während die erste Deutung etwa besagt hat: weil sich bei der Orientierung aus irgendwelchen Gründen (vor allem Wirkung der räumlichen Enge beim Dehnen oder nachherigen Trocknen) A_0 besser als A_3 orientiert hat, so müssen die Fäden geschädigt worden sein, würde die letztere Deutung dagegen heißen: weil der Faden schlecht ist in bezug auf den Zusammenhalt benachbarter Mizellen (Verbindung nicht durch Lamellen, sondern durch Einzelketten), gibt er aus geometrischen Gründen eine bessere Orientierung von A_0.

Natürlich dürfen wir uns keineswegs vorstellen, daß in einem Objekt entweder lamellenförmige oder fadenförmige Verhängungen zwischen den Mizellen vorhanden sind. Es kann sich nur um ein Mehr oder Weniger handeln. Ebenso können die verschiedenen Deutungen für die Herabsetzung der Qualität nebeneinander Gültigkeit besitzen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß der neue Gesichtspunkt möglicherweise das Verständnis einer Reihe von Erscheinungen bei der Deformation von Faserstoffen erleichtern kann. Wir erwähnen die von Mark und Susich untersuchte tierische Zellulose, das Tunicin, welches den Mantel der Tunicaten bildet. Durch einfache Dehnung wird dort bei Ringfaserstruktur im Ausgangsobjekt eine doppelte höhere Orientierung erzeugt, d. h. es kommen zwei zueinander normal liegende Mizellagen zustande. — Beim Seidenfibroin fanden Kratky, Schauenstein und Sekora eine neue Modifikation (Seide I), die beim Eintrocknen des nativen Seidenschlauches entsteht. Durch Deformation erfolgt ein Übergang in die bekannte Modifikation (Seide II). Dabei tritt hinsichtlich der Interferenz A_3, die bezüglich ihrer Länge im Elementarkörper etwa der Seitenebene A_3 der Zellulose entspricht, eine doppelte Orientierung auf: ein scharfes Maximum am Äquator und ein breites am Pol. — Ähnliche Orientierungsphänomene hat vor längerem schon Astbury bei Excelsin beobachtet.

Die bisherigen Deutungsversuche solcher Phänomene bewegten sich im allgemeinen im Rahmen einer Annahme verschiedener nebeneinander liegender Mizellformen. Wenn solche Möglichkeiten natürlich auch im einen oder anderen Fall bestehen können und daher nicht generell von der Hand zu weisen sind, so dürfte es doch richtig sein, diese Erscheinungen unter Berücksichtigung der in der vorliegenden Arbeit herausgestellten Gesichtspunkte erneut zu diskutieren, wozu allerdings eine Wiederholung der Experimente unter quantitativer Vermessung des Ordnungsverlaufes notwendig sein wird.

Zusammenfassung

1. Zunächst wird die Theorie des I. und II. Grenzfalles insofern vervollständigt, als die Richtungsverteilung des mit A_3 auf den gleichen Interferenzkreis fallenden Schichtlinienreflexes II_1 berechnet und die Superposition mit A_3 explicite gegeben wird. Für die Richtungsverteilung der Seitenebene A_3 blättchenförmiger Mizellen wird für den I. Grenzfall ein geschlossener Ausdruck angegeben (die bisherige Berechnung von Baule, Kratky und Treer war nur numerischer Art).

2. Es werden Deformationsversuche an Hermannsschen Hydratzellulosefäden beschrieben, die

sich im wesentlichen im Rahmen älterer eigener sowie der neueren Hermansschen Messungen bewegen. P. H. Hermans, J. J. Hermans und Mitarbeiter haben den Einfluß der Viskosekonzentration auf das Verhalten bei der Deformation im Bereich von 4—10,5% untersucht. In der vorliegenden Arbeit wird der Bereich von 1—14% studiert. Zur Untersuchung gelangten F- und R-Fäden, erstere (frisch hergestellte Fäden) nach der Trocknung, letztere (Regeneratfäden) im nassen wiedergequollenen und getrockneten Zustand. Die Herstellung der Röntgenaufnahmen und die Photometrierung erfolgte in gewohnter Weise.

3. Der Vergleich der Experimente mit der Theorie des I. und II. Grenzfalles zeigt, daß der I. Grenzfall eine gute Diskussionsbasis ist und insofern seine Bezeichnung als „Grenz"fall verdient, als die aus der konzentriertesten Viskose (13,8%) gesponnenen Fäden hinsichtlich der Achsenorientierung den Forderungen der Theorie sehr weitgehend entsprechen. Hier erzwingt, trotz der Quellung, die durch die starke Vernetzung bedingte räumliche Enge die Einstellung einer affinen Ordnung. Mit abnehmender Viskosekonzentration bleibt der experimentelle Orientierungsgrad mehr und mehr zurück, offenbar im Sinne eines immer locker werdenden J. J. Hermansschen Netzes.

4. Was das Orientierungsverhältnis von A_0 und A_3 (Blättchen- und Seitenebene) betrifft, so liegt das Verhalten meist zwischen dem für Blättchen nach A_0 und quadratische Stäbchenform berechneten. Teilweise sieht es sogar aus, als wäre A_3 gemäß seiner etwas rascheren Orientierung stärker entwickelt als A_0. Diese „scheinbare" Gestalt entspricht offenbar nicht der wirklichen. Der Grund für die Bevorzugung in der Orientierung von A_3 (hohe Qualität der Orientierung nach Kast) ist vielmehr nach unserer Auffassung in der Ausbildung von „linearen Scharnieren" zwischen benachbarten blättchenförmigen Mizellen zu suchen, d. h. benachbarte Mizellen können sich bevorzugt relativ zueinander um die Richtung ihrer Breite drehen, zufolge der betonten Verhängung aufeinander folgender Mizellen durch ebene Lamellen (nicht Einzelketten), die auf die laminare Aufsplitterung in den Fransengebieten im Sinne von Nowotny und Zahn, P. H. Hermans, K. H. Meyer u. a. zurückzuführen ist. Bei Annahme einer solchen Beschränkung in der gegenseitigen Beweglichkeit ergeben sich insbesondere folgende Konsequenzen:

a) Bewegen sich die Schwerpunkte der Blättchenmizellen affin, so müssen sich die Blättchenebenen antiaffin drehen, und es ist genau eine Umkehrung des Blättcheneffektes zu erwarten, indem hinsichtlich der Orientierung A_0 und A_3 exakt ihre Rollen vertauschen.

b) Auch bei Zugrundelegung eines J. J. Hermansschen verallgemeinerten Netzes ist eine bevorzugte Orientierung von A_3 vorauszusehen. Bei besonders lockeren Netzen ist sogar die Möglichkeit gegeben, daß gleichzeitig mit der Orientierung von A_3 nach der Dehnungsrichtung eine Orientierung von A_0 in der dazu senkrechten Richtung einsetzt. Beim Trocknen erfolgt aus Gründen der „räumlichen Enge" eine Begünstigung der Orientierung von A_0 (auch entgegen den Forderungen der linearen Scharniere), so daß die beim Dehnen auftretenden Effekte dann nicht mehr festgestellt werden können. Nur wenn die Orientierung so gering ist, daß zufolge mangelnder Entquellungsanisotropie keinerlei Orientierungsänderung zu erwarten ist, können die ursprünglichen Effekte beobachtet werden. Tatsächlich zeigt ein wenig orientierter Faden mit einem extrem lockeren Netz (hergestellt aus 0,98 proz. Viskose) eine merkliche Orientierung von A_3, während A_0 kaum eine Orientierung nach der Dehnungsrichtung erkennen läßt.

5. Nun ergibt sich eine zwanglose Erklärung des von Kast aufgefundenen Effektes, daß hohe Qualität der Orientierung, d. h. bessere Orientierung von A_3 — entgegen den Forderungen der affinen Verzerrung bei Ausbildung von A_0 als Blättchenebene — zu guten textilen Eigenschaften führt, während umgekehrt die Ausprägung des Blättcheneffektes, d. h. bessere Orientierung von A_0, die Qualität vermindert. Die hohe Qualität der Orientierung entspricht nach der skizzierten Auffassung dem ungestörten Wirken der Scharniere, während die niedere Qualität mit der Vorstellung ausschließlicher Drehung der „Scharniere" um die Querrichtung der Blättchen nicht verträglich ist. Es muß also entweder die andersartige Drehung entgegen den vorhandenen „Scharnieren" erzwungen werden, was eine Schädigung hervorruft, oder aber die Fasern mit niederer Qualität der Orientierung sind von vornherein schlecht, weil sie keine so ausgeprägte laminäre Verhängung der Mizellen besitzen, vielmehr der Zusammenhalt mehr durch Einzelketten gegeben ist, die sich nach allen Richtungen drehen können. Eine Erklärung für den von Hermans gefundenen Effekt, daß auch in getrockneten gut orientierten Viskosefäden, sofern die Verstreckung wesentlich im Xanthogenatzustand erfolgte, eine bessere Orientierung von A_3 möglich ist und die analoge Beobachtung von Kast bei Kupferseiden, die als Blaufäden verstreckt wurden, ist auch im Rahmen der gegebenen Vorstellungen möglich.

Selbstverständlich sind alle diese Deutungen und Vorstellungen (Blättchen, Scharniere etc.) als Schematisierungen des tatsächlichen Verhaltens aufzufassen, und auch die spezielle Frage nach der Art der Verhängung wird in Wahrheit nie durch ein Entweder-Oder sondern durch ein Mehr oder Weniger zu beschreiben sein.

Die Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde von der Lenzinger Zellwolle A. G., sowie der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung entscheidend gefördert, wofür wir beiden Stellen unseren herzlichsten Dank zum Ausdruck bringen.

Literaturzitate

1) Kratky, O., Kolloid-Z. **64**, 213 (1933).
2) Kratky, O., Kolloid-Z. **84**, 149 (1938).
3) Hermans, P. H., O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **86**, 245 (1939); Hermans, P. H., O. Kratky und R. Treer, Kolloid-Z. **96**, 30 (1941).
4) Kratky, O., Kolloid-Z. **70**, 14 (1935); Breuer, O. Kratky und G. Saito, Kolloid-Z. **80**, 139 (1937); Kratky, O. und P. Platzek, Kolloid-Z. **88**, 78 (1939).
5) Baule, B., O. Kratky und R. Treer, Z. physik. Chem. (B) **50**, 255 (1941); Kratky, O., Kolloid-Z. **96**, 301 (1941); Baule, B. und O. Kratky, Z. physik. Chem. (B) **52**, 142 (1942).
6) Hermans, P. H., J. Polymer. Sci. **1**, 389 (1946).

7) Hermans, P. H., „Physics and Chemistry of Cellulose Fibres" (New York 1949).
8) Hermans, J. J., J. Coll. Sci. **1**, 235 (1946); Trans. Far. Soc. **42** B, 160 (1946); **43**, 591 (1947).
9) Hermans, P. H., J. J. Hermans, D. Vermaas und A. Weidinger, J. Polymer. Sci. **1**, 393 (1946); **2**, 632 (1947); **3**, 1 (1948).
10) Kast, W. und A. Prietzschk, Kolloid-Z. **114**, 23 (1949).
11) Kast, W., L. Flaschner und E. Winkler, Kolloid-Z. **111**, 1 (1948).
12) Hermans, J. J., P. H. Hermans, D. Vermaas und A. Weidinger, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **65**, 427 (1946).
13) Matano, Ch., J. Soc. Chem. Ind. Jap. **39**, 478 (1936).
14) Hermans, P. H. u. A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. **81**, 321 (1937); Hermans, P. H., Proc. Acad. Sci., Amsterdam **42**, 798 (1939); Hermans, P. H., „Physics and Chemistry of Cellulose Fibres" (New York 1949).
15) Kast, W., Kolloid-Z. (im Druck).
16) Hermans, P. H., „Contribution to the Physics of Cellulose Fibres" (Amsterdam 1946).
17) Treiber, E., Mh. Chem. **81**, 1007 (1950).
18) Nowotny, H. und H. Zahn, Z. physik. Chem. (B) **51**, 265 (1942); Z. physik. Chem. **192**, 333 (1943).
19) Baker, W. O., V. S. Fuller und N. R. Pape, J. Amer. chem. Soc. **54**, 776 (1942); Baker, W. O., Ind. Eng. Chem. **37**, 246 (1945).
20) Meyer, K. H. und A. J. A. van der Wyk, Z. Elektrochem. **47**, 353 (1941).
21) Hermans, P. H., J. Polymer. Sci. **4**, 145 (1949).
22) Burgeni, A. und O. Kratky, Z. physik. Chem. (B) **4**, 401 (1929).
23) Kratky, O., A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem. **48**, 587 (1942); O. Kratky, Kolloid-Z. **96**, 301 (1941).

Aus dem Institut für Zelluloseforschung der AKU, Utrecht
und dem Laboratorium Krefeld der Farbenfabriken Bayer, Dormagen

Über den Streckvorgang bei künstlichen Zellulosefasern

Von P. H. Hermans und W. Kast

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Dezember 1950)

I. Vollständige Beschreibung des Orientierungszustandes

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit hat der eine von uns (Kast)[1]) eine neue und vollständige Beschreibung der Orientierungszustände von Zellulosefasern eingeführt, die zwei Parameter benutzt. Er nimmt hierfür zu der üblichen Messung der azimutalen Halbbreite a_h des Äquatorreflexes A_0 der Spalt- oder Blättchenflächen (101) der Gitterbereiche noch die Messung der azimutalen Halbbreite β_h des Meridianreflexes II_0 der auf den Molekülachsen senkrechten Fläche 020 hinzu. Erst hierdurch wird eine unabhängige Aussage über die räumliche Verteilung der Achsen der Gitterbereiche um die Faserachse gewonnen, und zwar ist die Schwärzungsverteilungskurve $J(\beta)$ längs der Sichel dieses Meridianreflexes bei der verwendeten Technik „schiefer" Aufnahmen mit der Richtungsverteilungskurve $J(\varrho)$ der Achsen identisch. Der Intensitätskurve $J(a_0)$ des Äquatorreflexes A_0 dagegen kann ohne spezielle Annahmen eine Aussage nur über die Verteilung der Blättchennormalen um die Senkrechte auf der Faserachse, d. h. allein über die Parallelstellung der Blättchenebenen zur Faserachse entnommen werden. Einen Zusammenhang zwischen dieser Schwärzungsverteilung und der Richtungsverteilung der Achsen besteht nur, wenn sämtliche Äquatorreflexe übereinstimmende Schwärzungsverteilungen besitzen, die Gitterbereiche also wie zylindrische Stäbchen orientiert werden. Sobald aber die Schwärzungsverteilung in einem Äquatorreflex schärfer ist als in den anderen, die entsprechende achsenparallele oder paratrope Fläche also bevorzugt parallel zur Faserachse oder senkrecht zum Faserradius eingestellt wird und daher auch bevorzugt ausgebildet sein muß, entfällt ein solcher Zusammenhang. Der Orientierungszustand blättchenförmiger Gitterbereiche, wie er sich als Folge der Deformation des Zellulosegels durch die Verstreckung einstellt, kann also nur durch die gleichzeitigen Angaben über die Parallelstellung ihrer Achsen zur Faserachse (achsiale Orientierung) und über die Senkrechtstellung ihrer Blättchenebenen zum Faserradius (planare Orientierung) vollständig beschrieben werden, wobei nach Sisson[2]) die erstere mit den Längskräften, die letztere aber mit den

[1]) Kast, W. u. A. Prietzschk, Kolloid-Z. **114**, 23 (1949).

[2]) Sisson, W. A., J. Phys. Chem. **40**, 343 (1936); **44**, 513 (1940).

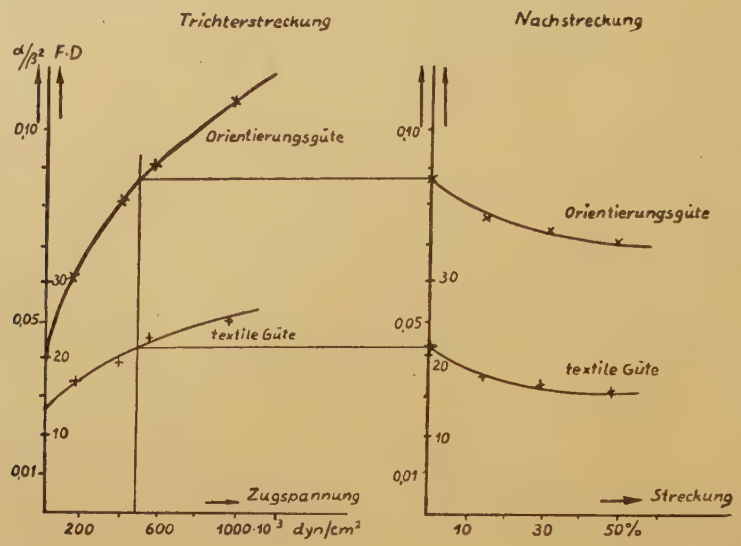


Abb. 1 Zusammenhang zwischen Orientierungsgüte und textiler Güte am Beispiel der Kupferseide

Querkräften in Verbindung gebracht werden kann, die bei der Verstreckung eines Netzwerkes auftreten.

Unter diesen Umständen wählte Kast folgende Parameter zur vollständigen Beschreibung des Orientierungszustandes: einmal den

„Orientierungsbetrag" $1/\beta_h$,

der die Schwankungen der Achsen der Gitterbereiche um die Faserachse mißt, und zum zweiten das

„Orientierungsverhältnis" α_h/β_h,

das Verhältnis also von achsialer und planarer Orientierung oder von Längskräften und Querkräften der Verstreckung, das zwischen verschiedenen Deformationsmechanismen und mit ihnen verschiedenen Vernetzungsgraden des Gels unterscheiden läßt. Außerdem hat dieses Orientierungsverhältnis sich auch als ein Maß für die Qualität des Orientierungszustandes bewährt und durch Multiplikation mit dem Quantitätsmaß $1/\beta_h$ zu einem Gütemaß der Orientierung geführt. Diese

„Orientierungsgüte" α_h/β_h^2

zeigt nämlich innerhalb einer Streckserie einen parallelen Verlauf mit der sog. „textilen Güte", die durch Multiplikation der spezifischen Reißfestigkeit einer Faser mit ihrer prozentualen Bruchdehnung berechnet wird und ein Maß für die zum Zerreißen einer Faser pro Volumeneinheit erforderliche Arbeit darstellt. In Abb. 1 ist der Verlauf beider Gütewerte für die Streckvorgänge der Kupferseide a) innerhalb des Spinntrichters noch während der Koagulation und b) unmittelbar nach dem Verlassen des Trichters im Blaufadenzustand dargestellt. Dabei wird deutlich, wie verschieden dieser Orientierungsparameter in beiden Fällen verläuft, wie weit aber in beiden Fällen auch die Parallelität mit dem Verlauf der textilen Güte geht.

Bei den seit einigen Jahren von dem anderen von uns (Hermans)[3]) angestellten Orientierungsmessungen wurden ebenfalls schon zwei Röntgenreflexe gleichzeitig ausgewertet, so daß auch hier die Voraussetzungen für eine vollständige Beschreibung des Orientierungszustandes gegeben sind. Hermans benutzt die beiden Äquatorreflexe der Blättchenfläche 101 (A_0) und der dazu senkrechten Seitenfläche 101 (A_3), um die Richtungsverteilung der Achsen zu erhalten. Dieses Prinzip wird klar, wenn man sich die Gitterbereiche schematisch als Streichholzschachteln denkt: Sobald außer der Einstellung ihrer Ansichtsfläche (A_0) zu einer gegebenen Vorzugsrichtung auch die ihrer Reibfläche (A_3) bekannt ist, ist die Lage der Streichhölzchen eindeutig festgelegt. So kann auch das mittlere Schwankungsquadrat $(\overline{\sin^2\beta})$ der Achsen der Gitterbereiche um die Faserachse aus den Schwankungsquadraten der Normalen der beiden aufeinander senkrechten paratropen Flächen 101 u. $10\bar{1}$ errechnet werden.

[3]) Hermans, J. J., P. H. Hermans, V. Vermaas u. A. Weidinger, Recueil Trav. chim. Pays-Bas. **65**, 427 (1946).

Es gilt:

$$\overline{\sin^2\beta} = \overline{\sin^2\alpha_0} + \overline{\sin^2\alpha_3};$$

$$\text{mit } \overline{\sin^2\alpha} = \frac{\int_0^{\pi/2} J(\alpha) \cdot \sin^2\alpha \cdot \cos\alpha \cdot d\alpha}{\int_0^{\pi/2} J(\alpha) \cdot \cos\alpha \, d\alpha},$$

wobei die Summanden wie angegeben aus den Schwärzungsverteilungskurven $J(\alpha_0)$ und $J(\alpha_3)$ der beiden Äquatorreflexe gewonnen werden. Diese Methode führt dann auf den

„Orientierungsfaktor" $f_x = 1 - \frac{3}{2} \cdot \overline{\sin^2\beta}$,

der ein wirklich rationelles Maß für die Orientierung darstellt. Er entspricht nämlich dem Verhältnis der von den Gitterbereichen in dem gegebenen Orientierungszustand herrührenden Doppelbrechung zu der bei ihrer vollkommenen Ausrichtung zu erwartenden und nimmt daher beim Fehlen jeglicher Orientierung den Wert 0, bei ideal-vollkommener Orientierung dagegen den Wert 1 an.

Bei solchen Messungen machte Hermans[4]) auch bereits darauf aufmerksam, daß auch bei gleichen Werten des Orientierungsfaktors die Intensitätskurven der beiden Reflexe noch verschieden stark differieren können. Abb. 2 zeigt das für die Fälle einer besonders hochverstreckten gewöhnlichen Viskoseseide und einer ähnlich stark

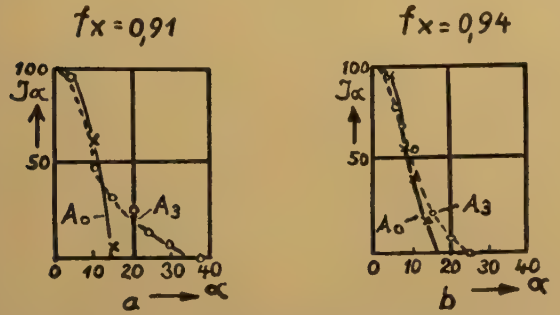


Abb. 2 Intensitätsverteilungen der beiden Äquatorreflexe bei gleich vollkommen orientierter Viskoseseide (a) und Lilienfeldseide (b)

verstreckten Lilienfeldseide. Bei der ersten ist die Orientierung der Seitenfläche $10\bar{1}(A_3)$ merklich stärker hinter der der Blättchenfläche $101(A_0)$ zurückgeblieben als bei der zweiten. Dadurch wird sichtbar, daß der Deformationsvorgang in beiden Fällen durchaus verschieden verlaufen ist, wenn er auch zum gleichen Orientierungsfaktor geführt hat. Auch bei dieser Methode genügt also der eine Parameter f_x allein nur dann zur vollständigen Charakterisierung des Orientierungszustandes, wenn die Intensitätsverteilungen in beiden Äquatorreflexen übereinstimmen. Sobald aber die Schwankungen $\overline{\sin^2\alpha_0}$ und $\overline{\sin^2\alpha_3}$ verschieden groß ausfallen, die eine Fläche also schneller orientiert wird als die andere, dann können verschiedene Wertepaare zum selben Orientierungsfaktor führen, wenn nur ihre Summe dieselbe ist. In diesem Falle aber drängt sich in Analogie zu der Einführung des „Orientierungsverhältnisses" durch Kast die Bildung des

„paratropen Verhältnisses" $P_v = \frac{\overline{\sin^2\alpha_0}}{\overline{\sin^2\alpha_3}}$,

d. h. des Verhältnisses der Schwankungsquadrate der beiden paratropen Flächen A_0 (Blättchenfläche) und A_3 (Seitenfläche) auf. Es hat den Wert 1, wenn die Schwankungsgrößen beider Flächen übereinstimmen, also keine von ihnen bevorzugt ist (Stäbchenfall); im Blättchenfalle dagegen ist es kleiner als 1. Und wie empfindlich diese Größe reagiert, geht schon daraus hervor, daß den beiden in Abb. 2 dargestellten Fällen die paratropen Verhältnisse 0,43 (Viskoseseide) und 0,92 (Lilienfeldseide) entsprechen.

Ebensogut kann das paratrope Verhältnis aber auch bestimmt werden, indem auf dem Äquator nur der Reflex A_0, dazu aber, wie bei Kast, noch der Meridianreflex II_0 ausgemessen wird.

Man schreibt dann:

$$P_v = \frac{\overline{\sin^2\alpha_0}}{\overline{\sin^2\beta} - \overline{\sin^2\alpha_0}}$$

$$\text{mit } \overline{\sin^2\beta} = \frac{\int_0^{\pi/2} J(\beta) \cdot \sin^3\beta \cdot d\beta}{\int_0^{\pi/2} J(\beta) \cdot \sin\beta \cdot d\beta}.$$

Bevor wir nun früher schon veröffentlichtes Versuchsmaterial[5]) [6]), aber auch neues Material aus dem Laboratorium von Hermans in der Form dieser neuen Parameter darstellen, wollen wir diese nach den vorliegenden Verstreckungstheorien auch berechnen. Dadurch kann dann gleichzeitig ein Vergleich von Theorie und Experiment durchgeführt werden.

---

[4]) Hermans, P. H., Contribution to the Physics of Cellulose Fibres, 166 ff. (Amsterdam 1946), oder Physics and Chemistry of Cellulose Fibres, 257 ff. (Amsterdam 1948).

[5]) Hermans, P. H., J. J. Hermans, D. Vermaas u. A. Weidinger, J. Polym. Sci. **1**, 389 u. 393 (1946); **2**, 632 (1947); **3**, 1 (1948).

[6]) Kast, W. u. A. Prietzschk, s. Fußnote [1]).

II. Berechnung der neuen Orientierungsparameter als Funktion der Verstreckung nach den Theorien von Kratky

Kratky hat zwei theoretische Ansätze für den Streckvorgang gegeben. Dabei wird einmal[7]) eine affine Verzerrung des Raumes zugrundegelegt, eine Verzerrung also, bei der ein beliebig kleines Volumenelement in derselben Weise verformt wird wie ein beliebig größeres. Zwar findet dieses Prinzip seine Grenze bei den Gitterbereichen, die durch die zur Verfügung stehenden Kräfte nicht verformt werden können; doch muß sich die Verformung der Umgebung in diesem Falle in einer Richtungsänderung der Achsen der länglichen Gitterbereiche oder anderer durch ihre Form bestimmter Vorzugsrichtungen auswirken. Dieser Berechnung der Orientierung als Funktion der Verstreckung liegt also die Vorstellung zugrunde, daß die Gitterbereiche quasi in einem viskosen Kontinuum schweben und sich, dessen Verformung folgend, unabhängig voneinander bewegen können.

Unter Umständen kann diese Idealisierung als zulässig erscheinen, wenn die Fasern nämlich so hochgequollen sind, daß die Übergangsgebiete zwischen den Gitterbereichen ein Mehrfaches ihres Zellulosegewichtes an Quellmittel aufgenommen haben. Für niedrigere Quellungszustände versucht Kratky[8]) deshalb mit einem anderen Ansatz, der Vernetzung der Gitterbereiche durch die darüber hinausreichenden Teile der Kettenmoleküle Rechnung zu tragen, indem er durchgehende Ketten von Gitterbereichen annimmt, in denen die nicht geordneten Zwischenbereiche als freidrehbare, aber nicht dehnbare Scharniere wirken sollen. In unverstrecktem Zustand sollen die Kettenglieder beliebige Richtungen im Raum einnehmen, so jedoch, daß in kleinen Bereichen eine gewisse Ordnung vorliegt, dank derer die Ketten sich, trotz ihrer Vernetzung untereinander durch querverbindende Gitterbereiche, doch etwa wie unabhängige Einzelketten strecken können. Wenn nun für die Drehungsgeschwindigkeit der einzelnen Kettenglieder bei der Streckung die plausible Annahme gemacht wird, daß sie der zu ihrer Achse senkrechten Komponente der Streckkraft und damit dem Sinus des Winkels zwischen dieser Achse und der Dehnungsrichtung (Faserachse) proportional ist, so führt das zu einer zu schnellen Orientierung der anfänglich große Winkel mit der Dehrungsrichtung einschließenden Kettenglieder. Es müßte also eine Geschwindigkeitsfunktion eingeführt werden, die nicht wie der Sinus des Verdrehungswinkels bis 90° monoton zunimmt, sondern bei mittleren Winkeln ein Maximum besitzt und dann wieder abnimmt. Eine solche liefert aber gerade der erste Ansatz einer affinen Verzerrung. Das aber veranlaßt Kratky[9]), auch für vernetzte Strukturen sich mit dem formalen Ansatz einer affinen Deformation des Raumes durch die Verstreckung zu begnügen. Das schließt natürlich die Annahme ein, daß die nicht geordneten Zwischengebiete der Abstandsänderung benachbarter Gitterbereiche, die sich dabei ergeben, auch leicht nachgeben, und tatsächlich sieht man an der starken Abgabe von Quellwasser, daß diese stark aufgeweiteten Bereiche sich beim Dehnen schließen. Bei der Dehnung trockener Fäden aber treten Behinderungen ein, die sich nach Hermans in Zerstörungen im Gefüge der nichtgittergeordneten Bereiche oder nach Kast in einer Eindrehung nicht so sehr der Achsen als vielmehr der Blättchenflächen der Gitterbereiche in die Dehnungsrichtung äußern und zu einer Verminderung der Brauchbarkeit der Fasern führen.

Über die Erkenntnis, daß die Gitterbereiche als Knotenpunkte eines makromolekularen Netzes bei dessen Dehnung quasiaffin mitgenommen werden, ist man von der Seite der Theorie bis heute nicht wesentlich herausgekommen. Kuhn u. Grün[10]) konnten im Falle des Kautschuk wohl ableiten, wie sich die Lagestatistik der Kettenelemente eines Einzelmoleküls bei seiner Strekkung ändert, für die Statistik der Lagevektoren, die die Haftpunkte des makromolekularen Netzes verbinden, mußten sie aber mangels anderer Möglichkeiten die affine Verzerrung des Raumes als selbständigen und ohne direkten Zusammenhang mit dem molekularen Geschehen stehenden Ansatz einführen. Und auch die dem Falle der Zellulose besonders angepaßte Theorie der kurzkettigen Netzwerke von J. J. Hermans[11]) führte nur zu einer Beziehung zwischen der Verstreckung und der durch die nicht-kristallinen Gebiete hervorgerufenen Doppelbrechung (und lieferte für ein Netz-

[7]) Kratky, O., Kolloid-Z. **64**, 213 (1933).
[8]) Kratky, O., Kolloid-Z. **96**, 301 (1941).
[9]) Baule, B., O. Kratky u. R. Treer, Z. phys. Chem. B **50**, 280 (1941).
[10]) Kuhn, W. u. F. Grün, Kolloid-Z. **101**, 248 (1942).
[11]) Hermans, J. J., Coll. Sci. **1**, 235 (1946); Trans. Far. Soc. **42B**, 160 (1946).

werk mit nur einem statistischen Kettenelement zwischen den Haftpunkten dieselbe Beziehung, die Kratky mit seinem Netzansatz für die Gitterbereiche aufstellte, aber nicht bestätigen konnte).

Es bleibt uns daher auch hier nichts anderes übrig, als ebenso wie Kratky in voller Kenntnis der Netzstruktur doch die mathematisch formalen Ansätze der affinen Deformation zu benutzen, um die Orientierung der Gitterbereiche der Zellulose durch die Verstreckung zu berechnen. Wir betrachten zunächst die Bewegung der Achsen der Gitterbereiche infolge der affinen Deformation ihrer Umgebung, bei der die Länge l_0 in die Länge l übergeführt wird. Ausgehend von völliger Unordnung der Achsen, bei der jede Richtung mit der Häufigkeit J vertreten ist, berechnete Kratky nach einer volumengetreuen Deformation mit der Streckung $v = l/l_0$ für jede Achsenrichtung, die mit der Dehnungsrichtung (Faserachse) den Winkel ϱ einschließt, die Häufigkeit

$$J(\varrho) = J \cdot \frac{v^3}{[1 + (v^3 - 1) \cdot \sin^2 \varrho]^{3/2}}.$$

Diese Richtungsverteilung spiegelt sich nun in den azimutalen Schwärzungsverteilungen längs der Sicheln der Meridianreflexe wider, und man braucht daher nur den vom Meridian aus gemessenen Azimutwinkel β der Reflexschwärzung über den Braggschen Winkel ϑ in den Neigungswinkel ϱ zwischen den Achsen der Gitterbereiche und der Faserachse umzurechnen. Bei einer senkrechten Aufnahme gilt hier:

$$\cos \varrho = \cos \vartheta \cdot \cos \beta.$$

Benutzt man nun den Reflex II_0 mit seinem kleinen Braggschen Winkel $\vartheta = 8{,}6^0$ und dem kaum von 1 abweichenden $\cos \vartheta$ (0,989), so folgert man häufig, daß diese Schwärzungsverteilung praktisch mit der Richtungsverteilung identisch sei. Das ist aber durchaus nicht der Fall; vielmehr entspricht dem Winkel $\beta = 0$ auf dem Film jetzt der Neigungswinkel $\varrho = \vartheta = 8{,}6^0$ zwischen den Achsen der Gitterbereiche und der Faserachse; das bedeutet aber, daß ein wesentlicher Teil der Richtungsverteilungskurve, nämlich das Stück zwischen $8{,}6^0$ und 0^0, überhaupt nicht erfaßt werden kann. Man kann das, wie Kast zeigte, aber vermeiden, wenn man das Faserbündel nicht senkrecht zum Röntgenstrahl stellt, es vielmehr um den Winkel ϑ gegen diesen neigt. Für solche „schiefen" Aufnahmen gilt dann:

$$\sin \varrho/2 = \cos \vartheta \cdot \sin \beta/2.$$

Jetzt entspricht also dem Winkel $\beta = 0$ auch $\varrho = 0$, so daß die volle Richtungsverteilungskurve erhalten wird. Und auch für größere Winkel fällt die Winkelkorrektur überhaupt nicht ins Gewicht. Unter diesen Umständen gilt also für die Intensitätsverteilung $J(\beta)$ längs der Sichel des diatropen Reflexes II_0:

$$J(\beta) \text{ prop. } \frac{v^3}{[1 + (v^3 - 1) \cdot \sin^2 \beta]^{3/2}}. \quad ^{12})$$

Daraus kann nun auch der Gang der Halbbreite β_h mit der Verstreckung v berechnet werden. Aus dem Maximalwert $J(\beta)_{\beta=0} = v^3$ folgt der Halbwert $J(\beta)_{\beta=\beta_h} = \frac{1}{2} \cdot v^3$ und daraus:

$$\beta_h = \arcsin \left(\frac{\sqrt{4} - 1}{v^3 - 1} \right).$$

Auch das Integral zur Berechnung von $\sin^2 \beta$ als Funktion der Verstreckung ist lösbar. Die Lösung findet sich schon bei Kuhn und Grün[13]):

$$\overline{\sin^2 \beta} = \frac{\int_0^{\pi/2} \frac{v^3 \cdot \sin^3 \beta \cdot d\beta}{[1 + (v^3 - 1) \cdot \sin^2 \beta]^{3/2}}}{\int_0^{\pi/2} \frac{v^3 \cdot \sin \beta \cdot d\beta}{[1 + (v^3 - 1) \cdot \sin^2 \beta]^{3/2}}}$$

$$= \frac{1 - \frac{v^3}{v^3 - 1} + \frac{v^3}{(v^3 - 1)^{3/2}} \cdot \operatorname{arc\,tg} (v^3 - 1)^{1/2}}{1}$$

Danach berechnet sich dann der Orientierungsfaktor als Funktion der Verstreckung zu:

$$f_x = \frac{2 v^3 + 1}{2 (v^3 - 1)} - \frac{3 v^3}{2 (v^3 - 1)^{3/2}} \cdot \operatorname{arc\,tg} (v^3 - 1)^{1/2}.$$

Für die Berechnung der Intensitätsverteilung im Äquatorreflex A_0 unterscheidet Kratky zwei Fälle. Wirkt die affine Deformation der Umgebung allein auf die Achsen

---

[12]) Dabei sei zur Vermeidung von Verwechslungen darauf hingewiesen, daß wir, wie schon in unseren früheren Veröffentlichungen, andere Symbole benutzen als Kratky, nämlich:

Winkel	Kratky	Hermans, Kast
zwischen der Achse eines Gitterbereiches und der Faserachse	α	ϱ
längs der Sichel eines Meridianreflexes, vom Pol aus gemessen	α	β
längs der Sichel eines Äquatorreflexes, v. Äquator aus gemessen	β	α

[13]) Kuhn, W. u. F. Grün, Kolloid-Z., **101**, 248 (1942).

der Gitterbereiche, können diese also als zylindrische Stäbchen betrachtet werden, kenntlich, wie wir schon oben sahen, daran, daß sämtliche Äquatorreflexe übereinstimmende Schwärzungsverteilungen besitzen, so wird die Intensitätsverteilung unter Berücksichtigung jeder möglichen Verdrehung der Gitterbereiche um ihre Achsen durch das Integral

$$J(\alpha) \text{ prop.} \int_{\alpha}^{\pi/2} \frac{J(\varrho) \cdot \sin \varrho \cdot d\varrho}{\sqrt{\sin^2 \varrho - \sin^2 \alpha}}$$

erhalten, wobei der Winkel α vom Äquator aus gezählt wird. Unter Einsetzung des obigen Ausdrucks für die Richtungsverteilung $J(\varrho)$ der Achsen geht das in ein elliptisches Integral über, das numerisch ausgewertet werden kann. Kratky[14]) hat in seiner Arbeit die Intensitätskurven $J(\alpha)$ für verschiedene Verstreckungen wiedergegeben, denen die Halbbreiten α_h entnommen werden können. Danach lassen sich dann in Verbindung mit der schon oben angegebenen Formel für den Zusammenhang zwischen der Halbbreite β_h und der Verstrekkung v auch die jeweiligen Werte des Orientierungsverhältnisses und der Orientierungsgüte berechnen.

Für die $\sin^2$-Parameter gestaltet sich die Bestimmung von $\overline{\sin^2 \alpha}$ besonders einfach. Für den Stäbchenfall ist voraussetzungsgemäß $\sin^2 \alpha_0 = \sin^2 \alpha_3 = \overline{\sin^2 \alpha}$, also

$$\overline{\sin^2 \alpha} = \frac{1}{2} \cdot \overline{\sin^2 \beta} \text{ und } P_v = 1.$$

Für den zweiten dadurch gekennzeichneten Fall, daß die Schwärzungsverteilung längs der Sichel des Äquatorreflexes A_0 weniger breit ist als bei den Reflexen A_3 oder A_4, so daß die Gitterbereiche als Blättchen angesehen werden müssen mit der zu A_0 gehörigen Fläche (101) als Blättchenfläche, macht die Kratkysche[15]) Theorie der Blättchenorientierung nun eine Annahme, die ebenfalls zu einer bestimmten Beziehung zwischen den Halbbreiten α_h [16]) und β_h führt. Danach soll die affine Deformation der Umgebung in gleicher Weise wie auf die Achsen der Gitterbereiche auch auf die Normalen ihrer Blättchenflächen einwirken, was zur Folge hat, daß die Intensitätskurve des Äquatorreflexes A_0 mit der des Meridianreflexes II_0 übereinstimmt. Die Theorie der Blättchenorientierung verlangt also

$$J(\alpha_0) = J(\beta)$$

(wobei aber α_0 vom Äquator aus und β vom Meridian aus gemessen wird) und infolgedessen:

$$\alpha_h = \beta_h, \quad \alpha_h/\beta_h = \text{const} = 1, \quad \alpha_h/\beta_h^2 = 1/\beta_h = 1/\alpha_h .$$

Für die Berechnung von $\overline{\sin^2 \alpha_0}$ für den Kratkyschen Blättchenfall dagegen ist die Auflösung neuer Integrale erforderlich.

Dabei ergab sich[17]):

$$\overline{\sin^2 \alpha_0} = \frac{\int_0^{\pi/2} \frac{v^3 \cdot \sin^2 \alpha \cdot \cos \alpha \cdot d\alpha}{[1 + (v^3 - 1) \cdot \sin^2 \alpha]^{3/2}}}{\int_0^{\pi/2} \frac{v^3 \cdot \cos \alpha \cdot d\alpha}{[1 + (v^3 - 1) \cdot \sin^2 \alpha]^{3/2}}}$$

$$= \frac{1 - \ln [v^{3/2} - (v^3 - 1)^{1/2}] - \frac{2}{1 + [v^{3/2} - (v^3 - 1)^{1/2}]^2}}{\frac{v^3 - 1}{v^{3/2} [v^{3/2} - (v^3 - 1)^{1/2}]} - (v^3 - 1)}$$

und daraus:

$$\overline{\sin^2 \alpha_3} = \overline{\sin^2 \beta} - \overline{\sin^2 \alpha_0},$$

sowie

$$P_v = \frac{\overline{\sin^2 \alpha_0}}{\overline{\sin^2 \alpha_3}} < 1.$$

In den folgenden Tab. 1 und 2 und den Abb. 3 und 4 sind die Ergebnisse dieser Rechnungen zusammengestellt.

Tabelle 1

Für Kratkys Stäbchenfall berechnete Halbbreite-Parameter

Verstrekkung v	Halbbreiten		Orientierungen		Orientierungs-	
	α_h	β_h	$1/\alpha_h$	$1/\beta_h$	Verh. α/β	Güte α/β^2
1,0	—	—	—	—	—	—
1,17	—	86,4	—	0,0116	—	—
1,25	90	51,7	0,011	0,0194	1,75	0,034
1,5	45,5	29,8	0,022	0,0336	1,52	0,051
1,75	31	21,6	0,032	0,0463	1,45	0,067
2,0	24,5	16,8	0,041	0,0594	1,45	0,086
2,5	16	11,5	0,062	0,0866	1,40	0,120
3,0	12	8,64	0,084	0,116	1,36	0,158
4,0	7,2	5,54	0,140	0,181	1,29	0,235
5,0	4,9	3,95	0,205	0,254	1,24	0,313

Für den Blättchenfall gilt:

$$\alpha_h = \beta_h, \quad \alpha_h/\beta_h = \text{const} = 1, \quad \alpha_h/\beta_h^2 = 1/\beta_h .$$

[14]) Kratky, O., s. Fußnote [7]).

[15]) Baule, B., O. Kratky u. R. Treer, s. Fußnote [9]).

[16]) Unter der Halbbreite α_h ist stets die des Äquatorreflexes A_0 zu verstehen.

[17]) Für seine Hilfe bei der Auflösung dieser Integrale sind wir Herrn Dr. Pawlowski (Dormagen) zu Dank verpflichtet.

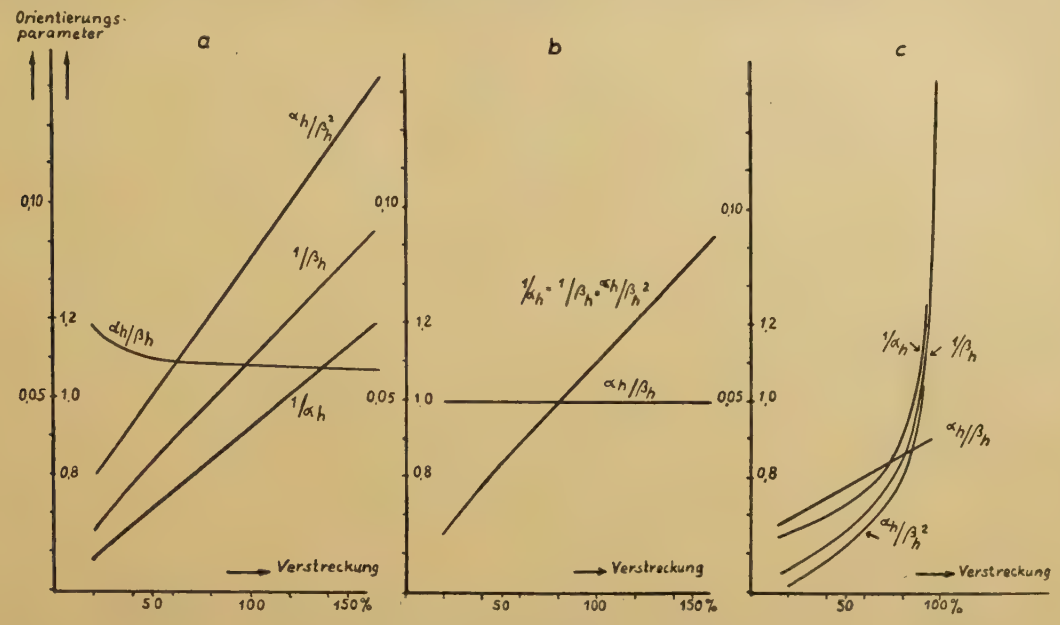


Abb. 3 Verlauf der Halbbreite-Parameter beim Strecken, berechnet nach Kratkys Theorien (a) affine Deformation (Stäbchen), (b) dasselbe (Blättchen), (c) Netzstruktur (Stäbchen)

Tabelle 2

Für Kratkys Blättchenfall berechnete $\overline{\sin^2}$—Parameter

Verstrekkung v	$\overline{\sin^2\beta}$	Orientierungs-Faktor f_z	$\overline{\sin^2\alpha_0}$	$\overline{\sin^2\alpha_3}$	paratropes Verhältnis P_v
1,00	0,6667	0,0000	0,3333	0,3333	1,0000
1,15	0,6102	0,0847	0,2791	0,3311	0,8429
1,30	0,5574	0,1639	0,2357	0,3217	0,7327
1,50	0,4974	0,2533	0,1899	0,3079	0,6168
2,00	0,3796	0,4306	0,1168	0,2629	0,4443
3,00	0,2419	0,6372	0,0530	0,1889	0,2806
4,00	0,1691	0,7464	0,0284	0,1407	0,2019
5,00	0,1260	0,8110	0,0171	0,1089	0,1570
7,00	0,0796	0,8806	0,0077	0,0719	0,1067
10,00	0,0478	0,9283	0,0032	0,0446	0,0717

Für den Stäbchenfall gilt:

$$\overline{\sin^2\alpha_0} = \overline{\sin^2\alpha_3} = \frac{1}{2}\cdot\overline{\sin^2\beta}, \quad P_v = \text{const} = 1.$$

In den Abb. 3 und 4 sind jeweils beide Meßgrößen der Orientierung ($1/\alpha_h$ und $1/\beta_h$ bzw. $\sin^2\alpha_0$ und $\sin^2\alpha_0$) aufgetragen worden, obgleich diese nach den Kratkyschen Ansätzen voneinander nicht unabhängig sind. Im Falle der Einwirkung der Deformation allein auf die Achsen der Gitterbereiche ist diese Verknüpfung unlösbar gegeben; wir wollen aber die Frage offenlassen, ob dies nicht den Ausgangspunkt einer kontinuierlichen Reihe von Orientierungszuständen darstellen kann, in der die Gerade für $1/\alpha_h$ allmählich bis in die Lage von $1/\beta_h$ und vielleicht noch darüber hinaus gehoben wird, oder die Aufspaltung der Kurve für $\overline{\sin^2}\,\alpha = \frac{1}{2}\overline{\sin^2\beta}$ in die beiden Äste für $\overline{\sin^2}\,\alpha_0$ und $\overline{\sin^2}\,\alpha_3$ kleinere oder auch größere Werte annehmen kann, als dafür nach Kratkys Blättchenfall berechnet werden. Nach Sissons[18]) Zuordnung der Achseneinstellung zu den Längskräften, der Blättcheneinstellung aber zu den Querkräften der Verstreckung würde das die Verwirklichung variabler Verhältnisse der Längs- und Querkräfte bedeuten, wie sie bei der Verstrekkung eines Netzwerkes je nach dem Vernetzungsgrad, also z. B. nach der Zellulosekonzentration oder dem Quellungszustand des Gels durchaus zu erwarten wären. Das könnte dann schließlich zur Umdeutung des Kratkyschen Stäbchenfalles in einen Blättchenfall führen, bei dem die Querkräfte völlig fehlen, und damit zum zwanglosen Ersatz der verschiedenen Formen der Gitterbereiche durch verschiedene Ausbildung der Vernetzung.

III. Vergleich der beobachteten und berechneten Werte der Orientierungsparameter bei fortschreitender Verstreckung

Wir vergleichen zunächst die oben berechneten Halbbreite-Parameter mit den schon

[18]) Sisson, W. A., s. Fußnote [2]).

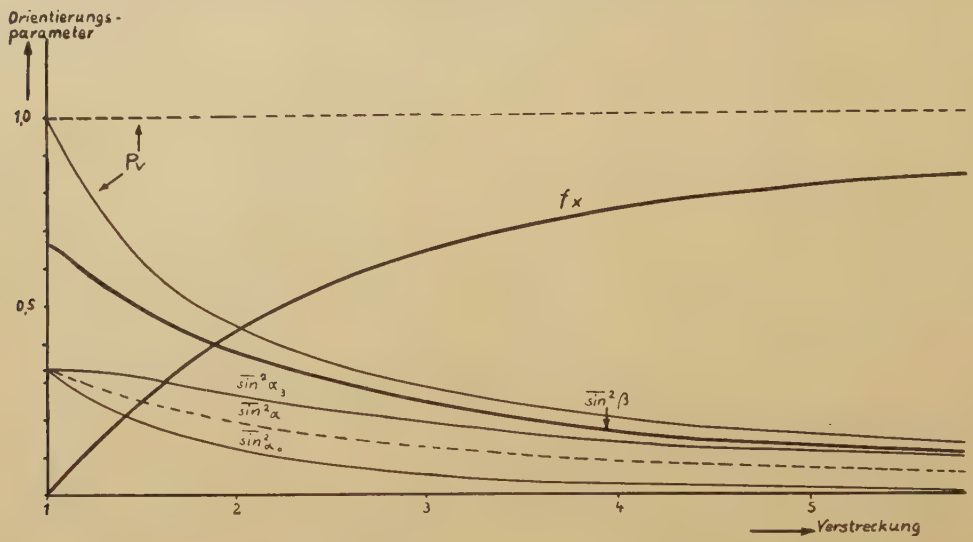


Abb. 4 Verlauf der $\overline{\sin^2}$-Parameter beim Strecken, berechnet nach Kratkys Theorien der affinen Deformation ..... für Stäbchen, ——— für Blättchen, ▬▬ für beide Fälle übereinstimmend

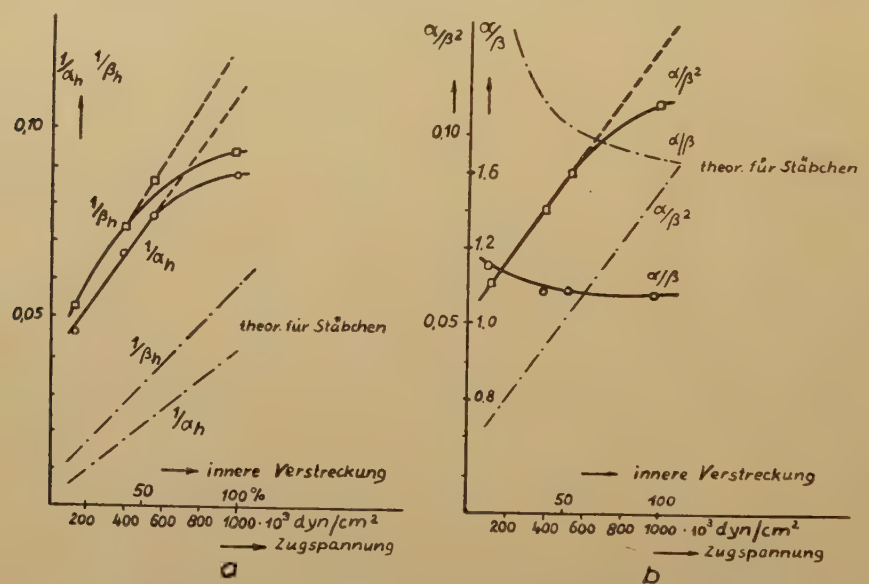


Abb. 5 Orientierungsbeträge (a) und Orientierungsparameter (b) nachMessungen am Streckspinnprozeß der Kupferseide und nach Kratkys Theorie der Stäbchenorientierung

früher von Kast und Prietzschk[19]) für die Streckvorgänge bei Kupferseide und Viskoseseide gemessenen und beginnen mit dem nassen Streckspinnvorgang der ersteren (Abb.5).

Hier wird also der lineare Anstieg der Orientierungsbeträge bestätigt, und dazu entspricht auch die höhere Lage der Geraden für die achsiale Orientierung $1/\beta_h$ und ihr etwas steilerer Verlauf als $1/\alpha_h$ der Theorie der Stäbchenorientierung bei affiner Verzerrung des Raumes. Wenn die berechneten Kurven dabei merklich tiefer liegen als die gemessenen, so ist das ein allgemeiner Zug der Kratkyschen Theorie, auf den Hermans[20]) erst kürzlich hingewiesen hat. Dazu kommt möglicherweise auch eine Unsicherheit in der Skala der Verstreckung. Auf Grund früherer Orientierungsmessungen des einen von uns[21]) an Kupferseide und Viskose ist hier mangels direkter Meßmög-

[19]) Kast, W. u. A. Prietzschk, s. Fußnote [6]).

[20]) Hermans, P. H., J. J. Hermans, D. Vermaas u. A. Weidinger, J. Polymer Sci. **3**, 1 (1948).

[21]) Kast, W., L. Flaschner u. E. Winkler, Kolloid-Z. **111**, 1 (1948).

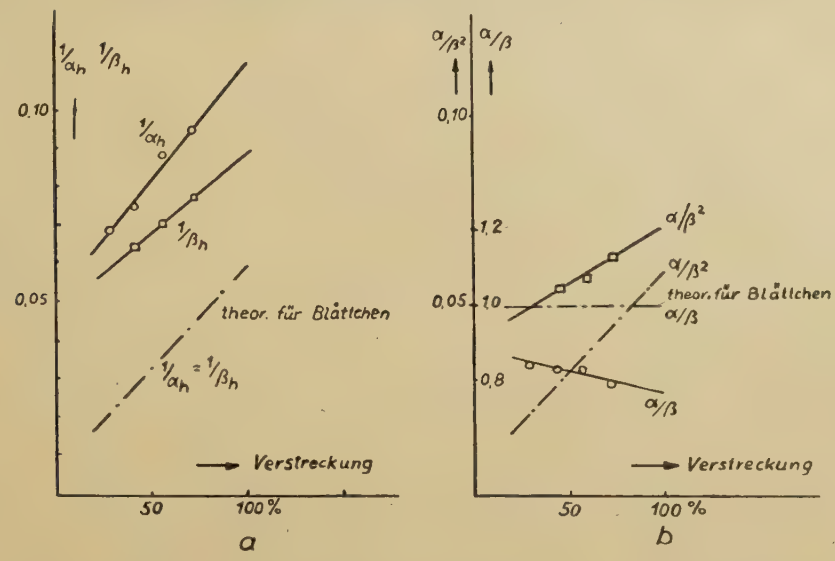


Abb. 6 Orientierungs-Beträge (a) und Orientierungs-Parameter (b) nach Messungen am Streckspinnprozeß der Viskoseseide und nach der Theorie der Blättchenorientierung von Kratky

lichkeiten eine Zugspannung von $100 \cdot 10^3$ dyn/cm² einer „inneren" Verstreckung von 10% gleichgesetzt worden. Wahrscheinlich ist auch die Abweichung der beiden höchsten Meßpunkte für $1/\alpha_h$ und $1/\beta_h$ von den Geraden auf diese grobe Interpolation zurückzuführen. Trotzdem darf man aber aus der qualitativen Übereinstimmung des Verlaufes der experimentellen und der theoretischen Kurven, der sich auf der rechten Hälfte der Abb. 5 auch bei den Kurven des Orientierungsverlaufes und der Orientierungsgüte bestätigt findet, schließen, daß bei der Streckung der Kupferseide im Spinntrichter Verhältnisse vorliegen, die dem Kratkyschen Stäbchenfalle etwa entsprechen oder, allgemeiner ausgedrückt, dem Falle, daß die Streckkräfte allein auf die Achsen der Gitterbereiche einwirken.

Anders ist dagegen die Sachlage beim Streckprozeß der Viskoseseide; deshalb wurden in Abb. 6 die nach Kratkys Theorie der Orientierung von Blättchen berechneten Parameter zum Vergleich herangezogen. Danach müßte die Gerade für die planare Orientierung $1/\alpha_h$ bis zur Deckung mit der achsialen Orientierung $1/\beta_h$ gehoben sein; sie findet sich aber sogar oberhalb dieser. Die Wirkung der orientierenden Kräfte auf die Blättchenflächen der Gitterbereiche ist also sogar größer als die auf die Achsen. Infolgedessen ist auch das Orientierungsverhältnis von vornherein kleiner als 1 und sinkt wegen der geringeren Steilheit der achsialen Orientierungsgeraden $1/\beta_h$ mit fortschreitender Verstreckung weiter ab; und aus demselben Grunde steigt die Orientierungsgüte weniger steil an als berechnet. In den Viskosefasern liegen also sicher blättchenförmige Gitterbereiche vor, die Kopplung der Einstellungen der Achsen und der Blättchenebenen ist aber eine andere als in dem Kratkyschen Ansatz. Zwar hat die planare Orientierung dem Stäbchenfalle gegenüber in der erwarteten Weise zugenommen, die achsiale Orientierung aber ist dabei nicht unverändert geblieben, sondern vergleichsweise merklich schwächer geworden.

Ein weiterer Schritt in dieser Richtung findet sich dann bei den Messungen am Nachstreckvorgang der Kupferseide nach dem Verlassen des Trichters im Blaufadenzustand[22]), bei denen nur noch ein Anstieg der planaren Orientierung gefunden wird. In Abb. 1 kommt das insofern zum Ausdruck, als die Orientierungsgüte, die nach Kratkys Theorie der Blättchenorientierung mit der Verstreckung ansteigen soll, sogar absinkt. Daher scheint es angebracht, dieser Reihe von Streckvorgängen die Deutung zu geben, daß in allen Fällen — in Übereinstimmung mit dem Kristallmodell der Hydratzellulose — blättchenförmige Gitterbereiche vorliegen, daß aber bei der Verstreckung der Kupferseide im Trichter keine Querkräfte auftreten, daß also dem frühen Koagulationszustand, in dem ihre Verstreckung erfolgt, und der geringen Packungsdichte entsprechend keine Vernetzung zu bemerken ist, während in dem späteren Zustand, in dem die Viskoseseide verstreckt wird, und erst recht bei der Verstrekkung der Kupferseide nach vollendeter Koa-

[22]) Kast, W. u. A. Prietzschk, s. Fußnote [6]).

gulation im Blaufadenzustand wachsende Vernetzungen vorliegen und zu entsprechenden Querkräften auf die Blättchenflächen Anlaß geben. Diese Auffassung erfährt durch das neue experimentelle Material aus dem Laboratorium von Hermans eine wichtige Stütze.

Schon bei der Auftragung des Orientierungsfaktors f_x gegen den äquivalenten Strekkungsgrad v_a konnte Hermans[23]) Einflüsse der Zellulosekonzentration und des Quellungszustandes auf den Orientierungsverlauf nachweisen, die von den theoretischen Ansätzen von Kratky nicht gegeben werden. Abb. 7 reproduziert einen Teil dieses Materials.

Zum Vergleich ist auch der nach Kratky berechnete Orientierungsfaktor eingezeichnet (wobei sich ebenso wie für den Orientierungsbetrag $1/\beta_h$ für Stäbchen und für Blätt-

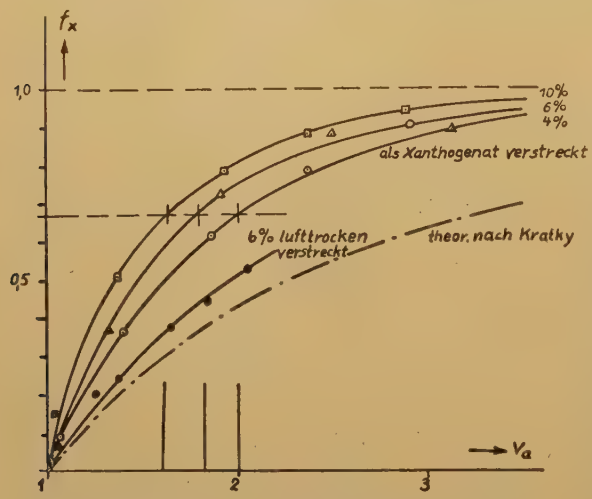


Abb. 7 Orientierungsfaktor f_x und Verstreckung v_a bei Hermansschen Modellfäden verschiedener Zellulosekonzentration ⊙ ■ ◈ als Xanthogenat, ● lufttrocken verstreckt

chen eine gemeinsame Kurve ergibt). Am nächsten kommt die Verstreckung von Viskose-(Modell-)Fäden im lufttrockenen Zustand dem theoretischen Verlauf. Die Kurven aber, die der Verstreckung im Xanthogenatzustand entsprechen, liegen wesentlich höher und unterscheiden sich deutlich nach den Zellulosekonzentrationen der Spinnlösung, und zwar schreitet die Orientierung umso schneller fort, je höher diese Konzentration ist.

In Abb. 8 ist dann für dasselbe Material das paratrope Verhältnis P_v statt des Orientierungsfaktors aufgetragen. Hier verlaufen die für Kratkys Stäbchenfall und Blättchenfall berechneten Kurven weit getrennt; die erste stellt eine Gerade konstanter Höhe $P_v = 1$ dar, die zweite dagegen fällt sehr

[23]) Hermans, P. H., J. J. Hermans, D. Vermaas u. A. Weidinger, s. Fußnote [20]).

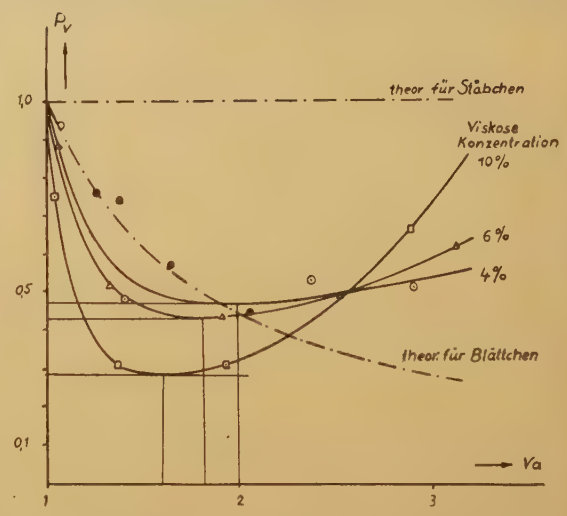


Abb. 8 Paratropes Verhältnis P_v und Verstreckung v_a bei Hermansschen Modellfäden verschiedener Zellulosekonzentration ⊙ ■ ◈ als Xanthogenat, ● lufttrocken verstreckt

stark und monoton ab vom Wert 1 für den unverstreckten Zustand bis herunter auf 0,3 für die Verstreckung 3 oder 200%. Und entsprechend ist auch die Differenzierung der Kurven für die verschiedenen Zellulosekonzentrationen gewachsen. Vor allem aber fällt auf, daß die experimentellen Kurven nicht monoton verlaufen, sondern nach Durchschreiten eines Minimums wieder ansteigen. Eine Ausnahme davon macht allein die Verstreckung der Fäden (aus 6%iger Viskose) im lufttrockenen Zustand, die der theoretischen Kurve für Kratkys Blättchenfall sehr gut folgt. Doch fehlt der Wiederanstieg vielleicht auch nur deshalb, weil die Kurve, der Natur der trockenen Dehnung entsprechend, schon bei der Verstreckung $v_a = 2$ oder 100% abbricht.

Dieser Wiederanstieg des paratropen Verhältnisses, der — wie wir noch sehen werden — ebenso wie bei den im Xanthogenatzustand verstreckten Modellfäden auch bei sämtlichen technischen Spinnprozessen auftritt und der nach einem Abfall, der wenigstens dem Sinne nach der Kratkyschen Theorie der Blättchenorientierung entspricht, unter Umständen wieder bis nahe an den theoretischen Wert 1 des paratropen Verhältnisses für die Stäbchenorientierung heraufführt, müßte nun im Kratkyschen Sinne so gedeutet werden, daß die Gitterbereiche im Verlaufe des Streckprozesses ihre Form ändern. Im Anfange müßten also Blättchen vorliegen, die sich mit wachsender Verstrekkung allmählich verdicken und dadurch der Stäbchenform immer mehr annähern, wobei jedoch die Menge der gittermäßig geordne-

ten Substanz sich nicht ändern darf; denn eine etwaige Erhöhung des kristallinen Anteils durch die Verstreckung konnte noch in keinem Falle nachgewiesen werden[24]). Noch größer aber sind die Schwierigkeiten, die dieser Deutung aus dem Befund entstehen, daß die Verstreckung der fertigen, lufttrockenen Fäden wieder der Theorie des Blättchenfalles folgt.

Es gelingt aber, eine solche doch etwas gewaltsam erscheinende Annahme zu umgehen, wenn man dem Kurvenverlauf eine Aussage nicht über die Form der Gitterbereiche, sondern wieder nur über die Längs- und Querkräfte zu entnehmen versucht, denen sie bei der Verstreckung unterliegen. Der Umstand, daß sämtliche Kurven für die Xanthogenatfäden anfangs stärker fallen als die theoretische Kurve für den Blättchenfall, ist dann so zu deuten, daß in allen Fällen größere Querkräfte auftreten, als diesem Ansatz entspricht; und die Reihenfolge der Kurven bezüglich ihrer Steilheit und der Tiefe ihres Minimums zeigt weiter, daß diese Querkräfte umso größer sind, je höher die Zellulosekonzentration der Viskoselösung war. In derselben Reihenfolge sind aber auch stärkere Vernetzungen zu erwarten. Das Umbiegen der Kurven und ihr anschließender Wiederanstieg, die Abnahme also der Querkräfte bis zum völligen Verschwinden mit zunehmender Verstreckung, verlangt dann eine plausible Erweiterung der Netzvorstellung in dem Sinne, daß den Haftpunkten nur eine endliche Lebensdauer zugeschrieben wird. Das bedeutet aber eine dynamische Auffassung der Struktur des Zellulosegels und selbst noch der Kunstfaser im Sinne Meskats[25]) als ein rheologisches System, das durch eine mit seiner Viskosität veränderliche Relaxationsfrequenz oder ein Spektrum solcher Frequenzen charakterisiert ist.

Abfall und Wiederanstieg des paratropen Verhältnisses entsprechen danach verschiedenen Verhältnissen von Orientierungsgeschwindigkeit und Relaxationsfrequenz. Und es ist bemerkenswert, daß den Verstreckungswerten, bei denen die Minima der drei Kurven liegen, nämlich $v_a = 1{,}6$ bzw. 1,8 und 2,0 für die Zellulosekonzentrationen 4, bzw. 6 und 10%, nach Aussage der Abb. 7 jeweils derselbe Wert 0,68 des Orientierungsfaktors entspricht. Hierfür müßte also die Orientierungsgeschwindigkeit von derselben Größenordnung sein wie die Relaxationsfrequenz, während sie bei niedrigeren Orientierungen darüber und bei höheren darunter liegt. Und tatsächlich soll nach Kratky die Orientierungsgeschwindigkeit mit wachsender Orientierung wie der Sinus des Winkels zwischen den Achsen der Gitterbereiche und der Faserachse abnehmen. Um ansteigende Werte des paratropen Verhältnisses zu erreichen, muß man also so stark verstrecken, daß der Wert 0,68 des Orientierungsfaktors überschritten wird.

Das wird nun, wie aus der Darstellung der Abb. 9 hervorgeht, auch für den technischen Viskoseprozeß bestätigt. Hier sind die beiden Orientierungsparameter f_x für die Quantität der Orientierung und P_v für die Qualität gegeneinander aufgetragen worden, und zwar einmal die nach Kratky berechneten und zum anderen die neuerdings von Hermans für eine Reihe technischer Spinnprozesse, wie die der gewöhnlichen Viskoseseide sowie der Reifenseide (Cords) und der Lilienfeldseide (Sedura) und auch der Kupferseide, gemessenen Wertepaare. Diese Auftragung des durch die Verstreckung erreichten Orientierungsgrades als Abzisse bietet den Vorteil eines vergleichbaren Maßstabes für alle diese verschiedenen Streckprozesse an Stelle der häufig nicht genau angebbaren und nicht kommensurablen Verstreckungsdaten. In dieser Darstellung liegen nun sämtliche Meßpunkte innerhalb der durch die Kurven für die beiden Kratkyschen Theorien der Stäbchen- und der Blätt-

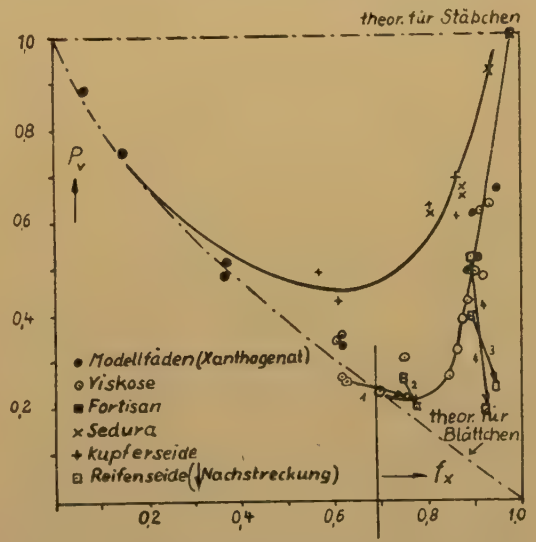


Abb. 9 Orientierungsfaktor f_x und paratropes Verhältnis P_v für verschiedene technische Spinnprozesse

[24]) Kratky, O. u. A. Sekora, Kolloid-Z. **108**, 169 (1944); P. H. Hermans u. A. Weidinger, J. Appl. Phys. **9**, 491 (1949); Kolloid-Z. **115**, 103 (1949); J. Polym. Sci. **4**, 135 (1949).

[25]) Meskat, W., nach unveröffentlichten Berichten der Farbenfabriken Bayer, Dormagen (1948).

chenorientierung — in unserem Sinne also der Deformationen ohne Querkräfte bzw. mit gleichen Längs- und Querkräften — begrenzten Fläche, so daß diese beiden Fälle als Grenzfälle erscheinen. Die gemessenen Wertepaare folgen anfangs der abfallenden Kurve für den zweiten Deformationsmechanismus, biegen dann aber nach oben um und nähern sich dem Wert 1 des paratropen Verhältnisses für den ersten Deformationsmechanismus in ähnlicher Weise wie auch die P_v-, v_a-Kurven der Abb. 8. Dabei gliedern die Streckprozesse sich in zwei Gruppen, deren Kurven der theoretischen Kurve für den zweiten Deformationsmechanismus verschieden weit folgen. Für die im Xanthogenatzustand verstreckten Hermansschen Modellfäden, die gewöhnlichen Viskoseseiden und die Reifenseiden findet sich eine gemeinsame Kurve, die erst bei dem kleinen Wert $P_v = 0{,}23$ von der theoretischen Kurve abbiegt. Und der zugehörige Orientierungsfaktor hat bemerkenswerterweise wieder den Wert 0,68. Die Lilienfeldseiden und die Kupferseiden ergeben eine zweite Kurve mit einem wesentlich flacheren Verlauf. Das aber muß nach der besprochenen Verknüpfung zwischen dem Blättcheneffekt bzw. dem Auftreten von Querkräften und der Vernetzung als ein Anzeichen dafür aufgefaßt werden, daß bei der zweiten Gruppe eine schwächere Vernetzung vorliegt als bei der ersten; und das ist mit dem der Kupferseide und auch der Lilienfeldseide im Zeitpunkt der Verstreckung eigentümlichen hohen Quellungszustand und ihrer geringeren Packungsdichte durchaus vereinbar. Daraus geht gleichzeitig hervor, daß der Verlauf des Verstreckungsvorganges nicht durch chemische, sondern ausschließlich durch physikalische Größen bestimmt wird.

Wenn man aber folgern wollte, daß, den höheren Werten des als Qualitätsmaß der Orientierung bezeichneten paratropen Verhältnisses entsprechend, den Seiden der zweiten Gruppe auch eine höhere textile Qualität entsprechen müßte, so muß demgegenüber darauf hingewiesen werden, daß ein solches Urteil nur innerhalb einer Streckserie zulässig ist, innerhalb derer allein der Orientierungszustand geändert wird, nicht aber bezüglich verschiedener Streckvorgänge, bei denen zusätzliche Unterschiede in anderen maßgebenden Strukturfaktoren vorliegen können wie hier in der Packungsdichte der beiden Gruppen. Die höhere Orientierungsqualität der zweiten Gruppe wird hier geradezu durch ihre geringere Packungsdichte erkauft, so daß im textilen Ergebnis beide Faktoren sich kompensieren.

Bezüglich der Viskoseseiden aber kann an Hand des Diagrammes gesagt werden, daß man brauchbare Fäden erst erhält, wenn man den Orientierungsfaktor 0,68 überschreitet, und daß die Qualität umso besser wird, je mehr das der Fall ist; und Ähnliches gilt auch für die Reifenseiden. Diese Verstrekkung muß aber auf einmal im üblichen Quellungszustand durchgeführt werden. Streckt man erst die fertige Faser nach, so bedeutet das im Sinne der in Abb. 9 eingetragenen Pfeile zwar eine Erhöhung des Orientierungsfaktors, unter gleichzeitiger starker Abnahme jedoch des paratropen Verhältnisses, und das umso mehr, je höher P_v über der theoretischen Kurve für völlige Vernetzung (Kratkys Blättchenfall) lag. Die Nachstreckung verdirbt also die Orientierungsqualität durch die starken dabei auftretenden Querkräfte, die auch zu erwarten sind, weil im fertigen Faden die Relaxationsfrequenzen so niedrig liegen, daß die Orientierungsgeschwindigkeit im Vergleich dazu stets hoch ist.

Zusammenfassung:

1. Zur voraussetzungslosen und vollständigen Beschreibung des Orientierungszustandes blättchenförmiger Teilchen sind zwei unabhängige Angaben über die achsiale und die planare Orientierung erforderlich. Die Methoden der Orientierungsmessung mittels der Halbbreiteparameter nach Kast oder der Schwankungsquadrate nach Hermans werden in diesem Sinne diskutiert bzw. erweitert.

2. Der Verlauf dieser Parameterpaare mit der Verstreckung wird für beide Methoden nach den Kratkyschen Theorien der Orientierung stäbchenförmiger und blättchenförmiger Teilchen infolge der affinen Deformation ihrer Umgebung berechnet.

3. Der Vergleich der beobachteten und berechneten Parameter läßt das Auftreten verschiedener Verhältnisse von achsialer und planarer Orientierung nicht nur bei verschiedenen Streckvorgängen, sondern auch im Verlaufe eines und desselben Streckvorganges erkennen. Der Kratkysche Stäbchenfall wird deshalb in einen Blättchenfall umgedeutet, bei dem infolge fehlender Vernetzung keine Querkräfte auftreten, während der Kratkysche Blättchenfall einer so starken Vernetzung zugeordnet wird, daß Längs- und Querkräfte gleicher Stärke auftreten. Das an einer Reihe technischer Streckvorgänge gewonnene Versuchsmaterial läßt diese beiden Fälle als Grenzfälle erscheinen und die auftretenden Zwischenwerte des Verhältnisses beider Kräfte zwanglos mit dem Vorliegen verschieden starker Vernetzungen (bei verschiedenen Streckprozessen) bzw. verschiedener Verhältnisse der Geschwindigkeit der Orientierung und der Relaxationsfrequenz der Vernetzung (in Verlaufe desselben Streckprozesses) erklären.

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Farouk I Universität, Alexandria (Ägypten)

Zur Kenntnis der Zellulosefasern

15. Mitteilung: Zur Umsetzung von Baumwoll-Zellulose mit NaOH

Von K Lauer

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. November 1950)

Die Frage, ob das Umsetzungsprodukt zwischen Natronlaugen und Zellulose, das bei Laugenkonzentrationen oberhalb etwa 14% zur Alkalizellulose I führt, eine Verbindung oder eine nicht gerichtete Adsorptionsverbindung ist, ist ebenso offen wie die Formulierung als $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$ oder $(C_6H_{10}O_2)_2 \cdot NaOH$[1]). Auch gibt es noch keine plausible Erklärung dafür, daß zur Erzielung klar löslicher Viskosen eine mindestens 16% NaOH verwendet werden muß, während vormerzerisierte Zellulose bereits mit Laugen von 10% das gewünschte Ergebnis zeigt[2]).

Wir haben eine Standard-Zellulose aus amerikanischen Baumwoll-Linters, um Abbau zu verhindern, unter besonderen Vorsichtsmaßregeln nach der Methode von Viehweg mit Natronlaugen verschiedener Konzentration behandelt[3]). Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der Mittelwerte aus jeweils 5 Bestimmungen, die gut mit denen anderer Bearbeiter übereinstimmen.

Nach beendeter Messung wurden die Zellulosen gewaschen, bei 108° 4 Std. getrocknet und Sorptionswärme sowie nichtlösendes Wasser bestimmt[4]).

Tabelle 1

Behandlungslauge Gew.-Proz.	NaOH aufgen. Mol/$C_6H_{10}O_5$	nichtlösl. H_2O Mol/C_6	Sorptionswärme Kcal/C_6
2,01	0,048	0,48	1,69
4,00	0,107	0,52	1,71
6,10	0,146	0,49	1,68
8,00	0,192	0,51	1,65
10,06	0,252	0,52	1,70
12,04	0,356	0,64	2,12
14,00	0,480	0,76	2,38
16,10	0,516	0,81	2,64

[1]) siehe Zusammenfassung in: E. Heuser, The Chemistry of Cellulose, 63 (New York 1944).
[2]) Heuser u. Schuster, Zellulosechem. **7**, 26 (1926); Schramek u. Küttner, Kolloid-Beih. **42**, 359 (1935).
[3]) Ber. **40**, 3876 (1907); **41**, 3269 (1908); Z. angew. Chem. **37**, 1008 (1924).
[4]) Methodik siehe: P. H. Hermans, Contribution to the Physics of Cellulose-Fibres (Amsterdam 1945).

Vergleicht man die molaren Mengen nichtlösenden Wassers bzw. die Sorptionswärmen als Maß der inneren Oberflächen bzw. der für Sorption zur Verfügung stehenden Hydroxylgruppen[5]) mit den aufgenommenen molaren Mengen NaOH[6]), so ergibt sich, daß bis zu Laugenkonzentrationen von etwa 10% die Anzahl der Hydroxylgruppen der von nichtbehandelter Baumwolle entspricht, während die Aufnahme von NaOH etwa linear von 0 bis 0,25 Mol, also bis zur Hälfte der vorhandenen Hydroxylgruppen ansteigt. Bei höheren Konzentrationen der Lauge nehmen innere Oberflächen bzw. Laugenaufnahme linear, aber verschieden stark zu, wie Abb. 1 erkennen läßt.

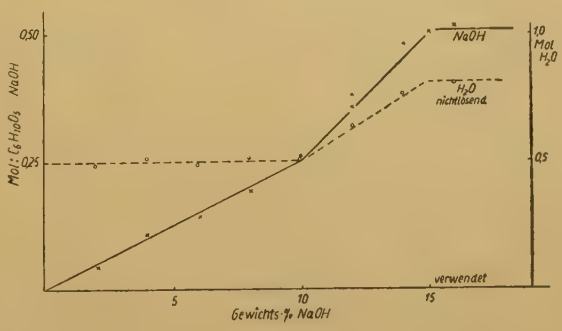


Abb. 1

Die Aufnahme von NaOH erfolgt in drei Stufen, von denen jede ungefähr linear verläuft. Bei gleichbleibender Menge freier Hydroxylgruppen liegt die erste Stufe bis 10% NaOH, in der zweiten Stufe nehmen Hydroxylgruppen und NaOH-Aufnahme zu, in dritter Stufe, nach beendeter Merzerisierung, bleiben NaOH-Aufnahme und Menge der Hydroxylgruppen konstant.

Vergleicht man die Verhältniszahlen der Sorption an nativer und merzerisierter Baumwolle, so findet man etwa 1,5, während die Verhältniszahl für die Aufnahme von NaOH

[5]) Lauer, K. u. Mitarb., J. makromol. Chem. **1**, 76, 90 (1943).
[6]) um den Text von unnötigem Ballast zu befreien, sind die Angaben vereinfacht etwa wie folgt gegeben: 0,25 Mol, die Hälfte der Hydroxylgruppen etc. Die experimentellen Daten geben die tatsächlichen Daten wieder.

etwa 2 ist. Da die Sorption von Wasser bei nativer Zellulose fraglos an freien Hydroxylgruppen der amorphen Faserbereiche erfolgt, und da weiters nur die Hälfte dieser Hydroxylgruppen mit NaOH reagiert, erhebt sich die Frage, ob die Ursache dafür darin liegt, daß die für die Gleichgewichtsverschiebung nach der Verbindungsseite notwendige Laugenkonzentration nicht erreicht wird, oder daran, daß 0,25 Mol der Hydroxylgruppen aus chemischen oder physikalischen Gründen nicht mit NaOH reagieren können.

Bis zu Laugenkonzentrationen über 9% verändert sich das Röntgendiagramm der Zellulose nicht, und bei einer Laugenkonzentration von 14,3 bis 14,4% ist das Diagramm der Alkalizellulose I ausschließlich nachweisbar[7]). Dies stimmt durchaus und mit genügender Genauigkeit mit den von uns gefundenen Tatsachen überein, wonach die inneren Oberflächen während der Merzerisierung zwischen 10 bis 15% Laugenkonzentration zunehmen unter stärkerem Ansteigen der Aufnahme von NaOH. Der Knick der Aufnahmekurve erklärt sich dann aus der Anwesenheit neuer Hydroxylgruppen, da wir seit langem die Anschauung vertreten, daß die Sorption von Wasser in der ersten Stufe unter Hydratbildung[5]) durch eine bestimmte Anzahl energetisch bevorzugter Hydroxylgruppen bestimmt wird.

Wesentlich für unsere Überlegungen ist festzustellen, bei welchen Laugenkonzentrationen das Gleichgewicht der Zellulose-Alkali-Verbindung praktisch ausschließlich nach der Verbindungsseite liegt. Wir haben daher die Aufnahme von NaOH bei 20° an Baumwoll-Linters untersucht, die vorher mit Laugen steigender Konzentration vorbehandelt, gewaschen und 4 Stunden bei 108° getrocknet waren. Tab. 2 gibt die Aufnahme als Mittelwerte aus 5 Bestimmungen in Mol: $C_6H_{10}O_5$ wieder[8]).

Vergleicht man nunmehr die aufgenommenen Mengen NaOH durch die verschieden vorbehandelten Baumwollen, so fällt auf, daß bis zu den mit 10% vorbehandelten die Aufnahme aus Laugen unter dieser Konzentration konstant bleibt und mit der an unbehandelter Baumwolle gefundenen übereinstimmt.

Tabelle 2

Aufnahme von NaOH in Mol: $C_6H_{10}O_5$ aus Laugen verschiedener Konz.

Konz. der Vorbehandl. in Gew.-%	Aufnahme aus Natronlauge Gew.-% 2%	6%	8%	10%	12%	16%
0	0,048	0,146	0,192	0,252	0,348	0,516
2	0,051	0,152	0,199	0,246	0,358	0,526
4	0,050	0,139	0,215	0,256	0,344	0,541
6	0,054	0,161	0,189	0,239	0,364	0,525
8	0,053	0,152	0,196	0,251	0,355	0,518
10	0,058	0,164	0,204	0,258	0,347	0,517
12	0,080	0,221	0,283	0,349	0,338	0,531
14	0,100	0,279	0,375	0,465	0,473	0,526
16	0,111	0,311	0,412	0,504	0,522	0,519
% der OH-Gruppen besetzt d. NaOH	21,1	60,5	79,3	98,2	99,2	101,3

Betrachtet man nunmehr die Aufnahme von NaOH durch teilweise oder vollkommen merzerisierte Baumwolle, so ergibt sich, daß die in der ersten Behandlung mit Laugen von 12, 14 und 16% aufgenommenen Mengen NaOH bereits mit 10% Lauge wieder erreicht werden. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß mit einer etwa 10% NaOH das optimale Gleichgewicht der Zellulose-Alkaliverbindung mit etwa 100% der für Alkalibindung reaktiven Hydroxylgruppen erreicht ist, und daß die Anzahl dieser Hydroxylgruppen in Zellulosen etwa 0,25 Mol je Glukoserest ist.

Berechnet man nun die aufgenommenen Mengen NaOH als % der vorhandenen, mit NaOH reaktionsbereiten Hydroxylgruppen, d. h. 0,25 je Glukoserest bis Laugenkonzentrationen von 10%, von da an unter Zuzählung der aus der gefundenen Menge nichtlösenden Wassers berechenbaren neu auftretenden Hydroxylgruppen bis zum Maximum von 0,5 bei vollständig merzerisierter Baumwolle, dann ergeben sich die in der letzten Reihe der Tab. 2 wiedergegebenen Verhältnisse. Aus Laugen bis 10% steigt die Umsetzungsrate etwa mit der angewendeten Gew.-Konzentration · 10, d. h. 2% Lauge reagiert mit 20% der vorhandenen reaktionsfähigen Hydroxylgruppen, 4% Lauge mit 40% usw., bis bei Verwendung 10% Lauge das Gleichgewicht vollständig nach der Seite der Verbindungsbildung verschoben ist.

Faßt man diese Ergebnisse zusammen, dann ergibt sich:

[7]) Hess, K. u. Trogus, Z. physik. Chem. **B. 11**, 381 (1931); Katz u. Seiberlich, Pulp Paper Mag. Can. **41**, 337 (1940); Calkin, J. physik. Chem. **40**, 28 (1936).

[8]) Für die Reproduzierbarkeit der Werte ist vollständiges Trocknen der Fasern vor der Laugenbehandlung notwendig. Die Fasern wurden unter weitgehender Vermeidung von Dehnung behandelt.

a) daß in Baumwolle von den für die Sorption von Wasser vorhandenen 0,5 Mol Hydroxylgruppen nur die Hälfte aus Natronlaugen bis zu 10% NaOH aufnimmt,

b) daß alle bei der Merzerisierung freigelegten Hydroxylgruppen mit NaOH reagieren können und mit Laugen von 10% aufwärts quantitativ reagieren,

c) daß ein Drittel der in merzerisierter Baumwolle mit Wasser unter Hydratbildung reagierenden Hydroxylgruppen aus Laugen bis zu 16 Gew.-% NaOH nicht aufnimmt.

Damit scheinen uns aber zahlreiche noch offene Fragen der Zellulosechemie beantwortet. Die Fragestellung, ob es sich bei der Aufnahme von Alkali durch Zellulose um „chemische Reaktion" oder „Adsorption" mit oder ohne Einbeziehung des Donnan-Gleichgewichtes handelt[9]), wird mehr oder weniger gegenstandslos. Es handelt sich sicher nicht um eine chemische Reaktion wie etwa Alkoholatbildung, da dafür die Laugenkonzentrationen zu niedrig liegen und außerdem die Ergebnisse der Xanthogenierung dagegen sprechen, auch nicht um eine einfache Adsorption an mehr oder weniger großen Oberflächen, sondern um die Bildung eines gerichteten molaren Komplexes zwischen definierten Hydroxylgruppen und NaOH, dessen Menge durch die Laugenkonzentration und die Anzahl zur Verfügung stehender und bestimmter Hydroxylgruppen gegeben ist. Daher auch die Temperaturabhängigkeit nach der Seite tieferer Temperaturen[10]).

Die Ergebnisse unserer Untersuchung der Spaltprodukte von aus definierten Xanthogenaten erhaltenen Methylzellulosen[11]) zeigen nun eindeutig, daß die 0,5 Mol reaktionsfähiger Hydroxyle die in Stellung 2 befindlichen in Glukoseresten der amorphen Faserbereiche sind bzw. neuer aus kristallinen Bereichen durch die Merzerisierung zugänglich gemachter Hydroxylgruppen in Stellung 2.

Nunmehr wird auch verständlich, warum eine bereits merzerisierte Zellulose schon bei Laugenkonzentrationen von 10% lösliche Viskosen gibt, denn die dann für die Alkaliverbindung zur Verfügung stehenden Hydroxyle in Stellung 2 sind durch die Merzerisierung auf 0,5 Mol gebracht worden, und da 10% NaOH mit allen diesen Hydroxylen reagiert, kann die für die Löslichkeit notwendige minimale γ-Zahl von 50 erreicht werden[11]). Bei Verwendung nativer Zellulosen werden diese Verhältnisse erst bei vollständiger Merzerisierung, d. h. bei Verwendung etwa 16% NaOH erreicht.

Dies beweist wiederum die Notwendigkeit der Verbindungsbildung zwischen Zellulose und NaOH als Zwischenstufe der Xanthogenierung ebenso wie die Richtigkeit der Viehwegschen Formulierung $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$. Da bei heterogener Xanthogenierung max. γ-Zahlen von 75—80 erreicht werden, da andererseits bei dieser weiteren Umsetzung über die Mengen gefundener Alkaliverbindung von 0,5 Mol hinaus die Notwendigkeit der Alkaliverbindung als Zwischenstufe fraglich wird, ist die Beobachtung von Bedeutung, daß Xanthogenate niederen Xanthogenierungsgrades stets überschüssiges Na zurückhalten[13]). Unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit dieser Verbindungen entsprechen die Summen von Xanthogenatgruppen und überschüssigem Natrium etwa 0,75—0,8 Mol. Da die zusätzlichen Xanthogenatgruppen in der Stellung 3 von bereits in 2 xanthogenierten Glukoseresten eintreten, ist bewiesen, daß in 2-Xanthogenaten die Stellung 3 zur Verbindungsbildung mit NaOH befähigt wird.

Damit aber wird zweifelhaft, ob NaOH in die kristallinen Bereiche der Zellulosefasern eindringt, d. h. ob die sogenannte Natronzellulose I NaOH im Gitter enthält. Die Ergebnisse der methylierenden Spaltung und die Ausbeuten an Zellobiose[11]) sprechen nicht dafür. Hingegen werden bei der Merzerisierung 0,25 Mol Hydroxylgruppen je Glukoserest in Stellung 2 aus den Oberflächen kristalliner Bereiche freigelegt, was der Erkenntnis der Zerstörung kristalliner Bereiche bei der Merzerisierung entspricht[14]). Da das Quellungsmaximum der Zellulose in Natronlaugen im Konzentrationsbereich der Merzerisierung liegt[15]), sollte der Quellungsdruck intramizellar eindringenden Wassers und eventuell das Herauslösen von 2-Hydroxylen für die beobachtete Gitteränderung ausreichen.

[9]) Zusammenfassung s.: E. Heuser, l. c. 76 ff.

[10]) D'Ans u. Jäger, Zellulosechem. **6**, 137, 141 (1935).

[11]) Lauer, K., 14. Mitt. J. makrom. Chem., im Druck.

[12]) Lauer, K. und O. Pauer, 12. Mitt. Kolloid-Z. **119**, 151 (1950).

[13]) Heuser u. Schuster, Zellulosechem., **7**, 27 (1926); K. Lauer u. O. Pauer, 12. Mitt., Kolloid-Z. **119**, 151 (1950).

[14]) Centola, G., Atti X. Congr. Intern. Chim. **4**, 117 (1938).

[15]) Heuser u. Bartunek, Zellulosechem. **6**, 19 (1925).

Mehrfache Merzerisierung bis zu 10 mal nach jeweiligem Waschen und Trocknen verändert weder die Faserstruktur noch die Reaktionsfähigkeit gegenüber Natronlauge, falls Oxydation vermieden wird.

In Lösung nimmt Zellulose 3 Mol NaOH auf[16]), die Konzentrationen für die Aufnahme von 1, 2 und 3 Mol sind etwa 7, 8,3 und 12 Gew.-%. Fraglos reagiert in diesem Falle die primäre Hydroxylgruppe in Stellung 6 zuerst, und die weitere Umsetzung dürfte damit durch diese Gruppe gesteuert werden.

Zusammenfassung:

Die Messung der Aufnahme von NaOH durch Baumwoll-Linters und durch Behandlung mit verschieden konzentrierten Natronlaugen vorbehandelte BW.-Linters führte zu den folgenden Erkenntnissen:

1. Aus Natronlaugen bis zu 10% wird NaOH durch Zellulose etwa nach folgender Formel aufgenommen: Gew.-Konz. · 10, bis zur maximalen Aufnahme von 0,25 Mol je Glukoserest aus 10% Lauge.

2. Natronlaugen oberhalb 10% verändern die inneren Oberflächen der Fasern durch Herauslösen von Hydroxylgruppen in Stellung 2 aus kristallinen Bereichen, bis dieser Vorgang bei etwa 15% Natronlauge beendet ist. Die verbleibende merzerisierte Zellulose hat 0,75 Mol Hydroxylgruppen, davon 0,5 Mol in Stellung 2, die mit NaOH eine Verbindung eingehen können, und 0,25 Mol in Stellung 3, die xanthogenierbar sind, nachdem die zugehörigen Stellungen 2 bereits xanthogeniert sind.

3. Diese Ergebnisse beweisen die Notwendigkeit der Verbindungsbildung von Zellulose mit NaOH als Zwischenstufe für die Xanthogenierung, erklären, warum merzerisierte Zellulosen bereits mit 10% Natronlauge lösliche Xanthogenate geben und machen die Existenz der Alkalizellulose I unwahrscheinlich, falls man als solche nicht die Viehwegsche Verbindung bezeichnen will.

[16]) Koets u. Kruyt, Kolloid-Beih. 47, 123 (1937).

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Farouk I. Universität, Alexandria (Ägypten)

Zur Kenntnis der Zellulosefasern

16. Mitteilung: Zur Kenntnis der Struktur der Baumwoll-Faser

Von K. Lauer

(Eingegangen am 6. November 1950)

In den vorhergehenden Mitteilungen (1) war über Versuche berichtet worden, die eine neue Auffassung über die Faserstruktur der Baumwolle ermöglichen, eine Auffassung, die aus Analogiegründen auch für Holzzellulosen gültig zu sein scheint (2).

In der Tab. 1 sind Umsetzungen zusammengefaßt, die weitgehend heterogen, d. h. ohne vollständige oder teilweise Lösungserscheinungen an Baumwollzellulose beobachtet wurden. Die Werte sind teilweise dem Schrifttum entnommen, teilweise entstammen sie eigenen Messungen, die an einer amerikanischen Standard-Baumwoll-Zellulose bzw. an einer aus dieser durch Behandeln bei 20° mit 16% NaOH ohne Dehnung merzerisierten Faser ausgeführt wurden. Die Merzerisierung erfolgte in Gegenwart von Hydrosulfit, so daß der Unterschied im DP gering blieb bzw. der DP von 2917 auf 2788 fiel.

In der Tabelle sind die Umsetzungsverhältnisse, soweit möglich, in Mol: $C_6H_{10}O_5$ wiedergegeben. Die Verhältniszahlen zwischen Baumwolle und merz. Baumwolle sind in zwei Reihen wiedergegeben, in der ersten für die dem Schrifttum entnommenen Werte, in der zweiten für die von uns bestimmten.

Tabelle 1

	Baumwolle	Lit.	merz. Baumwolle	Lit.	VZ.	VZ.
Sorption 0,05/0,65 rF.	—	3	—	3	1,46	—
Desorption 0,05/0,65 rF.	—	3		3	1,50	—
nichtl. Wasser Mol/C_6	0,45—0,55	4	0,75—1,2	4	1,50—2,00	1,54
Sorptionsw. Kcal/Mol	1,62—1,86	5	2,40—2,70	5	1,48—1,55	1,48
Farbstoffaufnahme %	0,41 – 0,51	6	0,65—0,72	6	—	1,49
Farbstoffaufnahme %	0,58—1,77	7	0,84 2,51	7	1,42—1,45	—
NaOH aus 10% Mol/C_6	0,252	8	0,504	8	—	2,0
NaOH aus 16% Mol/C_6	0,516	8	0,519	8	—	(1,0)
Xanthogenierung Mol	0,25	9	0,75 0,80	9	—	(3,0)
topochem. Acetyl.	0,50	10	0,5—1,0	10	1—2	—
Methylierung Mol (KOH)	—	—	0,5	11	—	—
Methylierung Mol (NaOH)	—	—	0,5	12	—	—
Methylierung (quart. Basen)	—	—	0,7—0,9	13	—	—

Betrachtet man die Verhältniszahlen, so erkennt man eine Gruppe von Umsetzungen mit der VZ. von etwa 1,5, in der sich alle Umsetzungen mit Wasser befinden wie Sorption, Desorption, nichtlösendes Wasser und Sorptionswärme und weiter die Aufnahme von Direktfarbstoffen wie Congorot, Benzopurpurin und Chrysophenin.

Es besteht kein Zweifel, daß Wasser nicht in die kristallinen Bereiche der nativen Fasern eindringt, so daß bei Hydratbildung (14) die notwendigen Hydroxylgruppen in den amorphen Faserteilen für die Umsetzung mit Wasser vorhanden sein müssen. Die amorphen Faserbereiche bestehen nun aus Zellulosemolekülen bzw. Teilen dieser, die theoretisch alle drei der Hydroxylgruppen in den Stellungen 2, 3 und 6 ihrer Glukosereste für Umsetzungen zur Verfügung haben. Wir behaupten hier auch — und hoffen es im folgenden zu beweisen, — daß die in den Oberflächen der Zellulose-Kristalle liegenden Moleküle bzw. Molekülteile keine freien Hydroxylgruppen aufweisen.

Damit sind ältere Anschauungen, nach denen 50% der vorhandenen Hydroxylgruppen in den Oberflächen der Mizellen liegen (15), als zu schematisch überholt. Andererseits ist aus zahlreichen heterogenen Umsetzungen bekannt, daß die Hydroxyle in Stellung 6 praktisch nicht reagieren (16), sondern den Zusammenhalt der amorphen Faserteile bewerkstelligen. Es scheint uns naheliegend, daß die amorphen Teile nativer Fasern nicht willkürlich geordnet sind, sondern als gewachsene Strukturen einen ebenso geordneten Aufbau zeigen sollten wie die Kristalle, nur daß die Lagerung der Moleküle weniger dicht ist. Berücksichtigt man die Beobachtungen von Balls (17), von Anderson und Moore (18) und von Anderson und Kerr (19), wonach bei Baumwollfasern Wuchsringe auftreten und das Wachstum durch Belichtung gesteuert wird, so ist ohne weiteres verständlich, daß verschieden dicht gepackte Struktureinheiten in der Baumwollfaser auftreten müssen, die man physikalisch als kristallin und amorph bezeichnet.

Damit bleibt für einen Versuch, aus den chemischen und physikalischen Kennziffern nativer Fasern ein Bild der Faserstruktur zu entwerfen, die Annahme, daß etwa je 2 Hydroxylgruppen in den Glukoseresten der amorphen Faserbereiche für Umsetzungen zur Verfügung stehen. Damit ergibt sich für Baumwoll-Zellulose abgerundet etwa:

75 Glukosereste im Kristall	0 Hydroxyle
25 Glukosereste im amorph. Teil	50 Hydroxyle
100 Glukosereste mit	50 Hydroxylen

Jede dieser Hydroxylgruppen reagiert mit Wasser unter Hydratbildung, sie können sich auch in topochemischer Azetylierung umsetzen (10).

Betrachtet man nunmehr unter Berücksichtigung unserer Versuchsergebnisse der Mittlg. 12 (1) die Aufnahme von NaOH, so sieht man, daß eine etwa 10 Gew.-% Natronlauge nur mit 50% der reaktionsfähigen Hydroxyle reagiert u. zw. mit denen in Stellung 2. Infolgedessen ist die molare Aufnahme 0,25, und die zugehörige γ-Zahl der heterogenen Xanthogenierung beträgt 25.

Durch die Einwirkung von Natronlaugen über 10% wird die Zellulosefaser grundlegend und irreversibel verändert. Das Gitter wird in das der Alkalizellulose I verwandelt, und die Aufnahme von NaOH in der vollständig merzerisierten Baumwolle beträgt etwa 0,5 Mol je Glukoserest. Wieder aus unseren früheren Untersuchungen ergibt sich, daß dies die bei der Merzerisierung freigelegten Hydroxylgruppen in Stellung 2 sein müssen u. zw. in Glukoseresten, deren Stellungen 3 durch die Wirkung der Merzerisierlauge nicht berührt werden. Aus der Natronzellulose I erhält man Hydrat-Zellulose.

Wir haben durch Untersuchung der Farbstoffaufnahme, der Sorptionswärme und des nichtlösenden Wassers festgestellt, daß bis zu 10 mal wiederholte Merzerisierung bzw. Einwirkung der Lauge durch 2 Monate keinerlei Änderung dieser Kennzahlen für die inneren Oberflächen bzw. reaktionsbereiten Hydroxylgruppen verursacht.

Dies bedeutet aber, daß unter der Einwirkung der Merzerisierlauge 0,25 Mol von Hydroxylgruppen in Stellung 2 aus dem Zellulosegitter herausgelöst werden müssen. Damit ergibt sich für die merzerisierte Baumwolle folgendes Bild:

50 Glukosereste im Krist. d. Hydratzell.	0 Hydroxyle
25 Glukosereste semikristallin	25 Hydroxyle
25 Glukosereste im amorphen Teil	50 Hydroxyle
100 Glukosereste der merz. Baumwolle	75 Hydroxyle

Während also in der Baumwolle zwei Faseranteile, der kristalline und der amorphe auftreten, von denen der amorphe je 0,25 Mol Hydroxyle in Stellung 2 und 3 aufweist, ist die merzerisierte Baumwolle aus drei deutlich unterschiedenen Komponenten aufgebaut, nämlich dem Hydratzellulose-Kri-

stall, einer diesen umgebenden semikristallinen mit 0,25 Mol freier Hydroxyle in 2 und der amorphen Schicht, die in beiden Fasern identisch ist.

Damit aber sind alle bisher bekannt gewordenen experimentellen Tatsachen verständlich geworden, die in Tab. 1 zusammengefaßt sind.

Wasser reagiert unter Hydratbildung mit jeder dieser Hydroxylgruppen, so daß die V. Z. 1,5 ist. Substantive Farbstoffe ebenso wie Phenole und Küpenfarbstoffe werden im selben Verhältnis aufgenommen, da diese mit ihren Dipolen an den Zellulosehydroxylen adsorbiert werden (20). Es ist in diesem Zusammenhange interessant, daß für Phenole Adsorption, für die zugehörigen Chinone Reaktionsunfähigkeit festgestellt wurde. Naturgemäß kann man bei diesen Verbindungen verschiedenster Konstitution und Molekülgröße nicht molekulare Verhältnisse erwarten.

Selbst die Sorptions- und Desorptionskurven entsprechen weitgehend der V. Z. 1,5, da es sich dabei um Wassermengen handelt, die mit 26 bzw. 33% Überschuß nahe den für die Hydratbildung nötigen Mengen liegen, so daß die Annahme einer gerichteten Adsorptionshülle über den Hydraten ausreicht, die übereinstimmende V. Z. zu erklären.

NaOH ebenso wie LiOH und KOH (21) bilden nur mit den Hydroxylgruppen in 2 eine Verbindung der allgemeinen Formulierung $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot XOH$. Wir sind damit beschäftigt die Unstimmigkeit der Aufnahme von RbOH und CsOH im Verhältnis 1 : 3 aufzuklären.

Als Konsequenz dieser Überlegungen besteht nunmehr eine Möglichkeit der quantitativen Auswertung von Dichtemessungen an Zellulosefasern. Wir haben nach den von von P. H. Hermans (22) angegebenen Methoden nichtlösendes Wasser, Sorptionswärme und Dichte in CCl_4 unserer Baumwolle, merz. Baumwolle und eines Fichtensulfit-Zellstoffes gemessen und in der Tab. 2 mit den von Hermans an Viskosefasern ermittelten korrespondierenden Daten zusammengefaßt.

Tabelle 2

	Baumwolle	merz. Baumwolle	Zellstoff	Viskosefasern Mittelwerte
Sorptionsw. Kcal	1,69	2,58	2,08	3,5
nichtl. Wasser Mol	0,51	0,76	—	1,075
Dichte	1,551	1,537	1,539	1,520

Für den Kristall der Zellulose wurde aus dem Röntgendiagramm 1,592, für den der Hydratzellulose 1,583 berechnet. Mit 75% kristallinem und 25% amorphem Faseranteil läßt sich die Dichte der amorphen Baumwoll-Zellulose berechnen zu 1,428. Nunmehr läßt sich aus der gefundenen Dichte der merz. Baumwolle die Dichte des semikrist. Anteils berechnen zu 1,554.

Damit ergeben sich die folgenden Dichten für alle Typen von Zellulosefasern:

Zellulose-Kristall	1,592
Hydratzell.-Kristall	1,583
Semikristall. Teil	1,554
amorpher Teil	1,428

Für native Fasern findet Hermans etwa 69 bis 70% kristallinen Anteil (23), für Viskosefasern 40%. Berechnet man nun die Dichte von Viskosefasern, für die bereits O. Kratky (24) nahezu Übereinstimmung der Mengen kristalliner Anteile festgestellt hatte, so ergibt sich:

$$1{,}583 \cdot 0{,}4 = 0{,}6332$$
$$1{,}428 \cdot 0{,}6 = 0{,}8568$$
$$1{,}4900$$

als Dichte, ein durchaus unbefriedigendes Ergebnis verglichen mit der gefundenen d von 1,5200.

Berücksichtigt man aber, daß im Falle der Hydratzellulose etwa ein Drittel der im Kristall ursprünglich vorhandenen Glukosereste die semikristalline Zone der Faser ausmachen, so ergibt sich für die Viskosefasern:

$$1{,}583 \cdot 0{,}4 = 0{,}6332$$
$$1{,}554 \cdot 0{,}2 = 0{,}3108$$
$$1{,}583 \cdot 0{,}4 = 0{,}5712$$
$$1{,}5152,$$

eine unter Berücksichtigung der besonderen Verhältnisse bei Viskosefasern ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Experiment, zumal die von Hermans aus den Röntgenintensitäten berechneten Mengen kristalliner Anteile wohl etwas zu niedrig liegen.

Die gleiche Berechnung für den Fichtensulfit-Zellstoff ergab eine d von 1,5428 gegen 1,539 gef. Die notwendigen Daten sind sinngemäß aus der Sorptionswärme berechnet.

Die Schlußfolgerungen liegen auf der Hand. Wo immer Zellulose in kristalliner Form auftritt, gibt es daneben lediglich amorphe Zellulose, die 2 Hydroxyle, und zwar die in 2- und 3-Stellung, für Umsetzungen frei hat. Sobald in einer Faser, sei es durch Merzerisierung oder durch einen Spinnprozeß, Hydratzellulose-Kristalle auftreten, zeigt die Faser drei sich unterscheidende Gebiete: den Kristall, auf seiner Oberfläche eine semikristalline Schicht in einer Menge von 50% des Kristalls, die noch immer wohlgeordnet lediglich die Hydroxylgruppe in 2 für Umsetzungen freigesetzt hat. Der dritte Anteil ist der amorphe Anteil.

Damit aber ergibt sich, daß bei der Merzerisierung nichts anderes geschieht, als daß durch die Änderung des Zellulosegitters in das der Hydratzellulose die in den

Oberflächen der Kristalle liegenden Hydroxylgruppen in Stellung 2 aus der Kristallebene herausgedreht werden und somit für Sorption und andere Umsetzungen zur Verfügung stehen. Diese 25% der Hydroxylgruppen in Stellung 2 sind es, die in den Oberflächen der Kristalle erscheinen, wenn es sich um merzerisierte Baumwolle handelt.

Die von uns mit chemischen Methoden belegte Struktur der Baumwollfaser steht nun in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den durch Röntgenanalyse ermittelten Strukturelementen der nativen Zellulose. Für die „Mizelle" der Ramiefaser — die sich nur wenig von der der Baumwolle unterscheidet — sind in der bekannten rhombischen Anordnung 100 — 170 Zellulosemoleküle berechnet worden (25). Ein rhombischer Kristall, in dem etwa $^1/_3$ der Glukosereste bzw. Moleküle in den Oberflächen liegen — das Drittel, das im Kristall der Hydratzellulose stets anwesend ist, dessen Hydroxylgruppen in Stellung 2 jedoch frei nach außen wirken können —, kann dieses Verhältnis von Molekülen in der Oberfläche zu Molekülen im Innern nur wie 1 : 2 aufweisen, wenn er sich aus etwa 120 Molekülen aufbaut, also einer Anzahl, die der berechneten Mizelle entspricht. Warum dieses Verhältnis auch an aus Lösung gesponnenen Fasern auftritt, ist nicht ohne weiteres verständlich, wenn es sich nicht um einen zufälligen Durchschnittswert verschieden großer Mizellen handelt.

Literaturverzeichnis

1) Lauer, K., 12.—15. Mitt. Kolloid-Z. 12. Mitt.: Kolloid-Z. **119,** 151 (1950); 13. Mitt.: ebenda **119,** 155 (1950); 14. Mitt.: J. makrom. Chem., im Druck; 15. Mitt.: Kolloid-Z. **121,** 33 (1951).
2) Untersuchungen an Zellstoffen sind im Gange.
3) Urquhart, A. R. u. A. M. Williams, J. Text. Inst. **15,** T 138 (1924); **16,** T 135 (1925)
4) Lit. siehe: P. H. Hermans, Contribution to the Physics of Cellul. Fibres, 103 (Amsterdam 1945).
5) Lit. Hermans, l. c. 35.
6) eigene Messungen.
7) Knecht, J. Soc. Dyers Colour. **24,** 67, 107 (1908).
8) Lauer, K., 15. Mitt., Kolloid-Z. l. c.
9) Lauer, K. und O. Pauer, 12. Mitt., Kolloid-Z. l. c.
10) H. Staudinger, W. Döhle u. O. Heick, J. prakt. Chem. **161,** 191 (1943)
11) Heddle u. Percival, J. Amer. Chem. Soc. **60,** 1690 (1938)
12) Hess, K., Ann., **506,** 295 (1933)
13) Compton, J. Amer Chem. Soc. **60,** 2823 (1938)
14) Lauer, K. u. Mitarb., J. makrom. Chem. **1,** 75, 91 (1943)
15) Meyer, K. H., Z. angew. Chem. **41,** 945 (1928)
16) Karrer u. Escher, Helv. Chim. Acta **19** 1192 (1936)
17) Balls, „Quality in Cotton", S. 18
18) Anderson und Moore, Amer. J. Bot. **24,** 503 (1937)
19) Anderson und Kerr, Ind. Eng. Chem. **30,** 48 (1938)
20) Brass, K. u. E. Steinhilber, Z. angew. Chem., **40,** 1218 (1927); K. Lauer u. L. Yen, J. prakt. Chem. **151,** 49
21) Heuser u. Bartunek, Cellulosechem. **6,** 19 (1925); König u. Dehnert, Cellulosechem. **5,** 107 (1924)
22) l. c. (4)
23) Hermans, P. H., Kolloid-Z. **120,** 3 (1951).
24) Kratky, O., Kolloid-Z. **108,** 196 (1944)
25) Herzog, J. Phys. Chem., **30,** 457 (1926); Hengstenberg, Z. Krist. **69,** 271 (1928); Clark Ind. Eng. Chem. **22,** 474 (1930)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über die Reaktion von 1,3-Difluor-4,6-dinitrobenzol mit Faserproteinen und Aminosäuren

1. Mitteilung

Von H. Zahn

(Eingegangen am 30. September 1950)

1. Stabilisierung von Faserproteinen

Die Stabilisierung von Proteinfasern wie Wolle und Seide und besonders von Kunstfasern aus umgefällten Proteinen ist eines der aktuellen Probleme der chemischen Faserforschung. Hingewiesen sei auf die zahlreichen neuen Arbeiten über die Stabilisierung von Kaseinfasern (1), Zeinfasern (2) und Wolle (3), insbesondere gegen alkalische Schädigung.

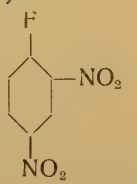
Bei Wolle nahmen diese Arbeiten ihren Ausgang von den Befunden von Speakman (3) sowie Harris (4), wonach der Einbau von neuen stabilen Hauptvalenzbrücken anstelle der labilen Cystinbrücke die Alkalilöslichkeit der Wolle herabsetzt und ihre Resistenz gegen eine Reihe von Chemikalien erhöht. In Deutschland war es insbesondere Kirst (5), der über eine Reihe der verschiedensten organischen bi- und polyfunktionellen Verbindungen berichtete, die bei reduzierter aber auch unbehandelter Wolle eine erhebliche Stabilisierung bewirken. Untersucht wurden u. a. folgende Verbindungen: Bisdiazoverbindungen, Bis-

chlormethyläther, Dichlorazeton, Dichlordimethylbenzol, Diäthyleniminderivate, Divinylsulfon, Diepoxydverbindungen und Diisozyanate. Elöd und Zahn (6) hatten bei Wolle durch Behandlung mit Äthylenbromid (Emulsion) eine erhöhte Resistenz gegen Alkalien und Rongalit erreichen können, ohne die Cystinbindungen vor der Vernetzungsreaktion reduziert zu haben.

2. Einwirkung von Dinitrodifluorbenzol auf Wolle, Seide und Aminosäuren

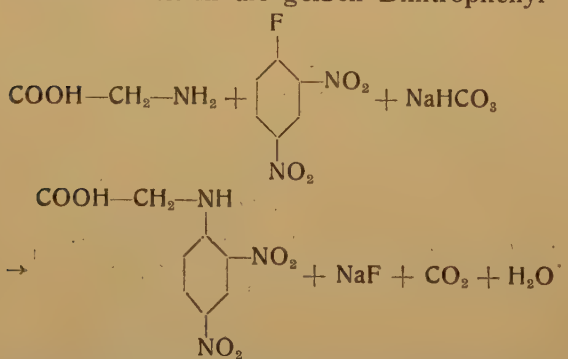
In Fortsetzung dieser Arbeiten wurde nach einem bifunktionellen Reagenz gesucht, welches mit reaktionsfähigen Gruppen der Faserproteine eine Hauptvalenzbrücke auszubilden vermag. Diese Querbindung sollte jedoch im Gegensatz zu den meisten bisher untersuchten Brücken eine saure Hydrolyse aushalten, so daß die Brücke zusammen mit den beiden vernetzten Aminosäuren einer Analyse und Isolierung zugänglich sein würde.

Es war bekannt, daß unter den monofunktionellen Verbindungen das von Sanger (7) in die Proteinchemie eingeführte 2,4-Dinitrofluorbenzol (DNF):



2,4-Dinitrofluorbenzol

die Bedingung nach einer leichten Isolierbarkeit des Reaktionsproduktes von DNF mit der Aminosäure erfüllt. So kann man Aminosäuren oder Proteine schon bei Zimmertemperatur oder leicht erhöhter Temperatur und einem p_H-Wert von 7 (Bicarbonat) in kurzer Zeit in die gelben Dinitrophenyl-

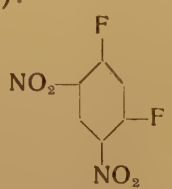


Glykokoll und DNF reagiert zu DN-phenylglykokoll, Natriumfluorid, Kohlendioxyd und Wasser.

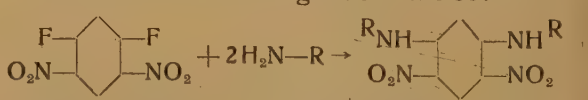
aminosäuren bzw. Dinitrophenylproteine überführen. Durch ihre Farbe und ihr besonderes Löslichkeitsverhalten konnten die Dinitrophenylaminosäuren z. B. durch Verteilungschromatographie identifiziert werden und auf diese Weise z. B. die endständigen Aminogruppen der Peptidketten bei einer Reihe von Proteinen einwandfrei festgelegt werden. Auch bei Wolle wurden derartige Endgruppenbestimmungen von Middlebrook (8) durchgeführt. Hierzu behandelte er Wolle mit DNF bei 40° 48 Stunden lang und hydrolysierte die gewaschene Wolle mit Säuren und trennte das Hydrolysat chromatographisch in die einzelnen Dinitrophenylaminosäuren auf. Lysin hatte vollständig reagiert (Seitenketten). Die Hälfte aller Amino-Endgruppen entfiel bei Wolle auf Glykokoll. Es bleibt abzuwarten, ob aus derartigen Messungen bereits ein Molgewicht von Wollproteinen abgeleitet werden kann, da die Wolle bekanntlich ein Gemisch verschiedener Proteine darstellt und nicht einheitlich ist.

Farnworth und Speakman (9) zeigten, daß Wolle nach Reaktion mit der gleichen Gewichtsmenge DNF bei 40° in 23 Stunden wesentlich weniger stark fixiert werden kann als unbehandelte Wolle. Da DNF nachweislich die Aminogruppen des Lysins blockiert und die Aminogruppen nach Speakman bei der Fixierung gedehnter Keratinfasern chemisch mitwirken (-S- NH-Brücke), deuten die Verfasser die Abnahme der Fixierung bei mit DNF behandelter Wolle im Sinne eines weiteren Beweises für diesen Reaktionsmechanismus der Fixierung.

Wir untersuchten nun die Wirksamkeit eines dem Sanger-Reagenz entsprechenden Benzolderivates, das jedoch anstelle von einem Fluoratom zwei reaktionsfähige Fluoratome enthielt. Das 1,3-Difluor- 4,6 dinitrobenzol (DNDF):



reagiert nach Weygand und Löwenfeld (10) mit primären Aminogruppen z. B. des Galactamins in der folgenden Weise:



Diese Arbeiten von Weygand und Löwenfeld, die ich dankenswerterweise im März 1949 schon vor ihrer Publikation einsehen konnte, regten dazu an, einen Umsatz des DNDF mit Proteinfasern wie Wolle und Seide zu versuchen. Außerdem soll-

ten als Modellsubstanzen für die möglicherweise entstehenden Querbrücken Aminosäuren über die Aminogruppe mit DNDF vernetzt werden. Diese Darstellung der 4,6-Dinitro-1,3-N,N'-phenylenderivate ist Herrn A. Würz (11) beim Glykokoll, Alanin, Valin und Prolin gelungen, worüber an anderer Stelle im einzelnen berichtet wird.

3. Beschreibung der Versuchstechnik

Dinitrodifluorbenzol (DNDF) wurde durch Nitrierung von m-Difluorbenzol dargestellt (12).

Die Wolle wurde isoelektrisch gewaschen und mit Alkohol und Äther entfettet. Der mittlere Faserdurchmesser betrug 29 μ. Ferner wurde Cross-bred-Garn (metrische Garn-Nummer 8) mit einer im Durchschnitt 26 μ dicken Faser untersucht. Beide Fasermuster verdanken wir der Firma Schachenmayr, Salach. Die Naturseide wurde mit einer Lösung von Marseiller Seife entbastet und gründlich gespült.

Die Reaktion zwischen den Fasern und DNF bzw. DNDF wurde folgendermaßen durchgeführt. 1 g Wolle wird mit 10 ccm einer wäßrigen Bikarbonatlösung gründlich durchnetzt. Hierauf werden 20 ccm einer alkoholischen Lösung von DNF bzw. DNDF hinzugefügt. Das Gewichtsverhältnis Bikarbonat: Reagenz betrug stets 2:1. Beim Zusatz der alkoholischen Lösung entsteht eine Trübung, welche im Verlaufe der Reaktion wieder verschwindet. Man beläßt die Versuchsansätze bei Temperaturen zwischen 20 und 40° im Thermostaten bei regelmäßigem Umschütteln und Durchnetzen der Faser. Die Fasern haben sich gelb gefärbt und werden abgesaugt, in Sprit eingelegt, gründlich gespült und zweimal je 24 Stunden in destilliertes Wasser eingelegt, abgesaugt und getrocknet. Zur Prüfung auf die Veränderung der Fasern durch die Reaktion mit DNF und DNDF wurden folgende Messungen durchgeführt:

a) Fixierung. Die Fasern wurden um 30% in Wasser (eine Stunde) (vgl. Speakman (13)). (p_H 8,8) gekocht und entspannt. Man prüft die Beständigkeit der Dehnung (Fixierung) in kochendem Wasser (eine Stunde) (vgl. Speakman (13)).

b) Superkontraktion in 50proz. Phenol im kochenden Wasserbad im Verlauf von 20 Minuten bei gründlichem Ausspülen und Trocknen der kontrahierten Fasern an der Luft. Die Kontraktion der Wollgarne wurde wie kürzlich beschrieben (14) an Garndoppelfäden gemessen.

c) Zur Bestimmung der Alkalilöslichkeit wurden die Fasern mit der 100fachen Menge n/50 Natronlauge eine Stunde lang im kochenden Wasserbad behandelt (15). In einigen Fällen wurden die Methoden b) und c) kombiniert. D. h. die kontrahierten bzw. mit Phenol behandelten Wollproben wurden anschließend auf ihre Alkalilöslichkeit geprüft (Potenzierung der Effekte).

d) Säurelöslichkeit: Hierzu wurde 2 normale Salzsäure verwendet, welche eine Stunde lang bei einem Flottenverhältnis von 1:100 auf Wolle im kochenden Wasserbad einwirkte. Die Säurelöslichkeit wurde gewichtsanalytisch an den konditionierten Faserproben ermittelt.

e) Papyrographie: Wir arbeiten mit der kontinuierlichen eindimensionalen Papyrographie nach Miettinen (16). Als Lösungsmittel dient entweder 80proz. Isobuttersäure oder ein Gemisch aus 400 ccm Isobutanol und 77 ccm 2molare Essigsäure. 14 cm breite und 50 cm lange Streifen von Whatman 1 Papier können gleichzeitig 5 bis 6 Tröpfchen (5 mm^3) der zu untersuchenden Hydrolysate aufnehmen. Um Histidin nachzuweisen, läßt man das Lösungsmittel (Isobutanol) 6 Tage lang absteigen, trocknet im Trockenschrank bei 105° und besprüht mit einer Lösung von 0,5 g Sulfanilsäurediazoniumchlorid in 100 ccm 10proz. Sodalösung (frisch hergestellt). Das Diazoniumchlorid wurde nach der Vorschrift von Reumuth und Köhler (17) dargestellt.

f) Tyrosingehalt nach Bernhart vgl. Kramer (18): 110 mg Wolle bzw. 60 mg Seide werden über Nacht bei 110° getrocknet und in ein 5 ccm Meßkölbchen eingewogen. Man fügt 2 ccm 6normale Natronlauge hinzu und erhitzt 5 Stunden lang im Trockenschrank bei 110°. Die Kölbchen werden mit Gummistöpfchen verschlossen und in kleine Bechergläser einzeln eingesetzt. Danach kühlt man ab, fügt einen kleinen Tropfen Octylalkohol hinzu und füllt mit 7normaler Schwefelsäure aus einer Bürette bis kurz vor der Marke auf, schüttelt um, läßt abkühlen und füllt bis zur Marke auf. In 25 ccm Kölbchen werden jeweils 1 ccm der sauren Lösung mt 3 ccm einer 15proz. Lösung von $HgSO_4$ in 5 normaler Schwefelsäure 10 Minuten im kochenden Wasserbad erhitzt, rasch abgekühlt und in einen Thermostaten bei 18° eingesetzt. Man fügt nun 2 ccm 7 n-Schwefelsäure hinzu und setzt 2 ccm einer 0,2proz. wäßrigen Lösung von Natriumnitrit (frisch hergestellt) nach. Nach 10 Minuten füllt man auf 25 ccm auf, filtriert durch ein trockenes feines Filter und ermittelt die Extinktion der Lösung im Pulfrich-Stufenphotometer mit dem Filter S 53. Die Eichlösung enthält 100 mg Tyrosin in 100 ccm Normalschwefelsäure. Die Tyrosinanalysen werden möglichst umgehend nach erfolgter alkalischer Hydrolyse durchgeführt. Häufig ist die Aufstellung von Konzentrationsreihen nötig, d. h. man mißt die Extinktion der roten Färbung, die mit 0.2, 0 4 0,6, 0,8 ccm Hydrolysat entstehen. Es empfiehlt sich, mit den Extinktionswerten unter 0,3 zu bleiben.

g) Cystinanalyse: 200 mg Wolle werden bei 105° getrocknet und gewogen und danach in einem 25 ccm Meßkölbchen mit 4 ccm 30Volproz. Schwefelsäure im Trockenschrank 8 Stunden bei 105° unter gelegentlichem Umrühren hydrolysiert. Man kühlt ab, füllt mit dest. Wasser auf und filtriert durch ein trockenes Filter in eine trockene 50 ccm Schliffflasche. Die Kolorimetrie des Hydrolysates erfolgt nach der Vorschrift von Schöberl und Rambacher (19).

h) Säurebindung: 200 mg Wolle werden mit 10 ccm n/10 Salzsäure gut durchgenetzt und 3 Tage im Schliffgefäß unter gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen. Man filtriert und titriert dreimal je 1 ccm des Filtrates mit n/100 Natronlauge aus einer Mikrobürette. Die Säurebindung gibt an, wieviel Milliäquivalente Säure 1 g Wolle (getrocknet) zu binden vermag.

4. Ergebnisse

a) Keratinfasern

In Vorversuchen wurden weiße Pferdemähnenhaare mit einem mittleren Faserdurchmesser von 65 μ bis zu 8 Tage lang mit DNF und DNDF bei 20° umgesetzt. Hierdurch sollte die Wirkungsweise des monofunktionellen, des bifunktionellen Reagenz und miteinander verglichen werden. Wie aus den Angaben der Tabelle 1 hervorgeht, sinkt die axiale Kontraktion von mit DNDF behandelten Mähnenhaaren 33% auf 6—7% ab. Die Einwir-

kung der monofunktionellen Verbindung hatte ebenfalls eine Verminderung der Kontraktion der Faser in Phenol jedoch nur auf 17—20% bewirkt.

Tabelle 1

Abhängigkeit der Kontraktion und Fixierung von Pferdemähnenhaar nach Behandlung mit Dinitrofluorbenzol (DNF) und Dinitrodifluorbenzol(DNDF) bei Zimmertemperatur

Reagenz	Menge in % der Wolle	Dauer Tage	Kontraktion in 50 % Phenol %	Fixierung von um 30% gedehnten Fasern in Borax
Test			33,5	14,4
DNF	50	2	20,6	3,8
		8	17,0	— 4,0
DNDF	50	4	6,7	— 1,2
		8	6,2	— 6,5

Dagegen wurde im Fixierungsversuch kein wesentlicher Unterschied im Verhalten der mit DNF bzw. DNDF behandelten Wollfasern gefunden. Faserproben ließen sich nicht mehr fixieren und verkürzen sich sogar über ihre Anfangslänge vor der Dehnung hinaus (negative Werte der Tab. 1).

In der zweiten Tabelle sind die Veränderungen von Wolle zusammengestellt, die mit 20% DNF bzw. DNDF bei 40° C zwei Tage lang behandelt worden waren:

Tabelle 2

Veränderung von Wolle nach Einwirkung von DNF und DNDF (20% vom Fasergewicht, 40°, 48 Stunden)

Behandlung	Millonreaktion an der intakten Faser	Tyrosingehalt im alkalischen Hydrolysat %	Säurebindung MVale/g	Alkalilöslichkeit %	Säurelöslichkeit %
Test	stark	5,7	82	14,5	57,3
DNF	schwach	5,8	75	24,0	34,6
DNDF	schwach	5,6	66	9,5	22,0

Die Millonreaktion der behandelten Faserproben läßt auf eine Abnahme des Tyrosingehaltes schließen, während der Tyrosingehalt im alkalischen Hydrolysat in allen Fällen etwa gleich war. Der Cystingehalt zeigt nach der Behandlung nur geringfügige Abweichungen. Die Säurebindung der behandelten Fasern war um etwa 25% reduziert. Im Hydrolysat der Präparate ist der Gehalt an Lysin und Histidin laut papyrographischer Analyse stark herabgesetzt.

Die Superkontraktion wurde an gleichzeitig mitbehandelten Pferdeschweifhaaren in 50proz. Phenol gemessen. Behandlung mit DNF erniedrigt die axiale Kontraktion von 37 auf 20,5%, Einwirkung von DNDF auf 11,5%. Die Alkalilöslichkeit der mit DNF umgesetzten Wollfaser hat zugenommen, während Einwirkung von DNDF eine Abnahme der Löslichkeit bewirkt. Die Filtrate sind rot gefärbt. Auch in der Löslichkeit in 2n-Salzsäure ergeben sich Unterschiede. Die Vorbehandlung mit DNDF bewirkt eine stärkere Stabilisierung gegen Säure als der Umsatz von Wolle mit DNF. Während die behandelten Fasern gelb gefärbt sind, wurde eine Farbvertiefung beim Einlegen in kalte 2n-Natronlauge oder kalte konzentrierte Salzsäure beobachtet.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der Kontraktion und der Alkalilöslichkeit von der Konzentration von DNF und DNDF im Behandlungsbad geprüft (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3

Veränderungen von Wollgarn nach Einwirkung von DNF und DNDF in Abhängigkeit von der Konzentration (40°, 24 Stunden).

Reagenz	Menge in % vom Garn	Kontraktion in 50% Phenol %	Alkalilöslichkeit d. mit Phenol behandelten Proben %	Alkalilöslichkeit %
Test	—	43,5	19,5	18,0
DNF	8	7,2	36,5	19,3
	16	6,0	33,0	21,4
	32	5,0	52,5	20,5
DNDF	4	5,5	—	16,0
	8	1,8	18,3	15,0
	16	2,2	—	14,8
	32	1,0	—	13,0

Aus der Tabelle 3 geht hervor, daß der Stabilisierungseffekt nach Einwirkung von 4% DNDF, bezogen auf das Gewicht des Wollgarns, ungenügend ist. Das Minimum der Superkontraktion wird bei Anwendung von 8% DNDF erreicht. Die Behandlung mit dem monofunktionellen DNF bewirkt ebenfalls eine Abnahme der Kontraktion in Phenol. Die Alkalilöslichkeit der in Phenol erhitzten Proben ist jedoch stark erhöht. Auch ist die Alkalilöslichkeit der DNF-Wolle schon vor der Phenolbehandlung größer als bei der Originalwolle.

Extrakte von Wolle, DNF-Wolle und DNDF-Wolle mit 2n-Salzsäure wurden papyrographisch untersucht und gefunden, daß das Tyrosin in den in 2n-HCl löslichen Anteilen der DNDF-Wolle fehlt.*)

Was die Zeitabhängigkeit der Stabilisierungsreaktion anbelangt, so wurden in einer weiteren Versuchsreihe bei Einwirkung von 8% DNDF, einem Flottenverhältnis von 1:25 und einer Temperatur von 40° zwei Stunden benötigt, um die Säurelöslichkeit auf die Hälfte herabzusetzen, und 24 Stunden, um diese Kennzahl auf ein Drittel zu reduzieren.

*) Diese Versuche werden in einem anderen Zusammenhange im einzelnen beschrieben.

b) Versuche mit Naturseide

Die Umsetzung von Naturseide mit DNF und DNDF aus 50 und 66 proz. Äthylalkohol unter Zusatz von Natriumbikarbonat ergab wie bei Wolle leuchtend gelb bzw. orange gelb gefärbte Faserpräparate.

Die Veränderungen einiger Eigenschaften der Seide nach der Reaktion, wobei 20% vom Fasergewicht an DNF bzw. DNDF zur Einwirkung gelangten, sind in der Tabelle 4 zusammengestellt:

Tabelle 4

Einwirkung von DNF und DNDF auf Naturseide (20%, 40°, 48 Stunden)

Reagenz	Gewichtszunahme %	Tyrosin %	Löslichkeit in einer Mischung aus 4 Teilen konz. HCl und 1 Teil Wasser (24 Stunden, 20°)
Test	—	10,6	47,5
DNF	3,0	9,8	30,0
DNDF	1,5	9,8	17,1

Wie aus der Tabelle 4 hervorgeht, wird nur ein Teil der angewendeten Menge der Reagenzien von der Faser chemisch gebunden. Der Tyrosingehalt ist zwar im alkalischen Hydrolysat leicht erniedrigt. Die Millonreaktion der Fasern war jedoch sehr schwach. Umsetzung mit DNF erniedrigt die Säurelöslichkeit deutlich, Reaktion mit DNDF führt zu einer sehr erheblichen Stabilisierung gegen Säuren. In kalter konzentrierter Salzsäure löst sich unbehandelte Seide sofort auf, mit DNDF behandelte Seide jedoch erst nach 30 Minuten. Kupriäthylendiamin (6/8) löst sowohl unbehandelte Seide wie mit DNF behandelte Fasern auf, während Seide nach Einwirkung von DNDF nicht gelöst wird. Auch eine 50 Gew. proz. Lithiumbromidlösung eignet sich zur qualitativen Unterscheidung der verschiedenen Präparate. Unbehandelte Seide löst sich beim Erhitzen mit dieser Lösung im siedenden Wasserbad auf, während mit DNF und DNDF behandelte Seide nicht gelöst sondern nur aufgequollen wird. Die mit DNF behandelte Faser quillt stärker als Seide nach Einwirkung von DNDF.

Hydrolysiert man die behandelten Seidenpräparate mit halbkonzentrierter Salzsäure 24 Stunden bei 110° im zugeschmolzenen Röhrchen, dampft die Hydrolysate im Vakuum ein und entfernt die überschüssige Salzsäure im Vakuum und untersucht schließlich die Hydrolysate in 2 proz. wäßriger Lösung mit der papyrographischen Methode, so findet man bei Verwendung von 80 proz. Isobuttersäure als Lösungsmittel, außer den Aminosäuren, zusätzliche scharf begrenzte Flecken. Diese sind zum Teil gelb gefärbt (Dinitrophenylaminosäuren), zum Teil farblos und reagieren mit Ninhydrin. Die Identifizierung der zusätzlichen vermutlich aus mehreren Komponenten zusammengesetzten Flecken bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten.

5. Diskussion

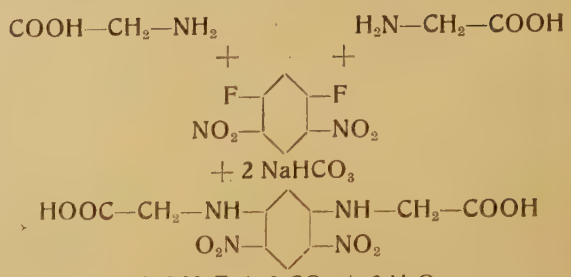
In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß nicht nur Dinitrofluorbenzol (DNF), sondern auch das bifunktionelle Dinitrodifluorbenzol (DNDF) mit den Proteinen der Wolle und Seide reagiert. Die Kontraktion der behandelten Fasern in Phenol hatte nach Einwirkung sowohl von DNF wie von DNDF abgenommen. Wir wissen durch die Arbeiten von Blackburn und Lindley (20), daß bereits nach Reaktion der Wollfaser mit einer monofunktionellen Verbindung z. B. nach Veresterung von Seitenkettengruppen (Karboxylgruppen) die Kontraktion und Fixierung der behandelten Faser herabgesetzt ist, was die Autoren mit Verschiebungen im Ladungsverhältnis erklären. Es ist bekannt, daß Polymethakrylsäure in Lösung nach Zugabe von Alkali durch Ionisierung der Karboxylgruppen entknäuelt wird, wodurch die Viskosität der Lösung steigt (Kuhn, Künzle und Katchalsky (21)). Durch die Reaktion der eingebauten Lysinreste in Wolle mit DNF werden basische Gruppen ausgeschaltet. An ihre Stelle treten wesentlich weniger basische aromatische NH-Gruppen, deren Basizität infolge der Substitution von Wasserstoffatomen des Benzolkernes durch Nitrogruppen weiter herabgesetzt ist. Daher kann man die gefundene Abnahme der Säurebindung um etwa 25% erklären: Von der Gesamtzahl der basischen Gruppen entfallen 26% auf Lysin (22).

Eine weitere Möglichkeit, um die Abnahme der Kontraktion der mit DNF behandelten Wollfaser zu deuten, besteht in der Tatsache, daß die Einführung zahlreicher Dinitrophenylreste zufolge deren hohen Molkohäsion zu einer inneren Verfestigung der Faser führen muß. Aus der makromolekularen Chemie ist die Bedeutung von Substituenten der Hauptkette mit hoher Kohäsion gut bekannt. Man spricht vielfach von Nebenvalenzbrücken zwischen benachbarten Ketten oder Teilchen über derartige Substituenten. Um ein keratinchemisches Beispiel zu nennen, sei an die Arbeit von Patterson, Geiger, Mizell und Harris (23) erinnert: Diese Autoren hatten Wolle spezifisch mit Thioglykolsäure (pH 4,5) reduziert und die gebildeten Sulfhydrylgruppen der Wolle unter anderem auch mit einer Reihe von monofunktionellen Halogenverbindungen alkyliert und aryliert. Die Alkalilöslichkeit und der Dehnungswiderstand der verschiedenen Präparate wurde gemessen und gefunden, daß die Alkalilöslichkeit von mit

CH_3J alkylierter Sulfhydrylwolle 33% beträgt. Führt man jedoch eine p-Chlorbenzylgruppe ein, so findet man eine Alkalilöslichkeit von nur 12,8%. Der 30% Index (Arbeit, um die Faser in Wasser um 30% zu dehnen) beträgt bei Sulfhydrylwolle 0,65, bei reduzierter und methylierter Wolle 0,67 und steigt nach Reaktion der reduzierten Wolle mit p-$ClC_6H_4CH_2Cl$ auf 0,95, so daß demnach nahezu der Dehnungswiderstand unbehandelter Wolle mit intakten Cystingruppen (0,99) wieder erreicht wird, obwohl im Verlauf der monofunktionellen Reaktion der Sulfhydrylgruppen eine Hauptvalenzbrücke nicht ausgebildet werden konnte.

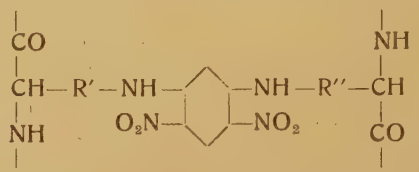
Daher scheint der Stabilisierungseffekt, welchen die Behandlung von Wolle und Seide mit DNF auslöst, in der Hauptsache in ähnlicher Weise durch die hohe Molkohäsion der eingeführten Dinitrophenylgruppe, weniger aber durch eine Verschiebung im p_H-Wert der Faser bedingt zu sein. Auch die Abnahme der Fixierung kann durch zusätzliche Nebenvalenzkräfte im Faserinnern gedeutet werden. Wenn man die Rolle der Aminogruppen des Lysins für die Fixierungsreaktion eindeutig klären will, müßte man unbehandelte Wolle mit einer völlig spezifisch ihrer in der Seitenkette eingebauten NH_2-Gruppen beraubten Faser vergleichen, nicht aber mit einer Faser, die nach Reaktion mit DNF chemisch als ein wesentlich stärker verändertes Derivat vorliegt.

Die Stabilisierung von Wolle nach Behandlung mit dem bifunktionellen DNDF übertrifft die Effekte von DNF. Für eine quantitative Diskussion muß zwar in weiteren Versuchen festgestellt werden, wieviel DNF und DNDF chemisch in der Faser verankert sind, es kann jedoch mit einiger Wahrscheinlichkeit vermutet werden, daß die Stabilisierung der mit DNDF behandelten Fasern auf der Einführung von Gruppen mit hoher Molkohäsion und außerdem auf der Ausbildung von Hauptvalenzbrücken zwischen den Mizellen der Faserproteine beruht. Für diese Brückenreaktion spricht die Abnahme der Alkalilöslichkeit, während mit DNF behandelte Wolle in Alkalien leichter löslich ist als die Originalfaser und die zusammen mit Herrn Würz gezeigte Tatsache, daß freie Aminosäuren durch Einwirkung von DNDF unter milden Versuchsbedingungen (20°, wenige Stunden) vernetzt werden, z. B. nach folgender Gleichung:



2 Mole Glycin + 1 Mol DNDF + 2 Mole $NaHCO_3$ → 1 Mol Dinitrophenylendiglycin

Man könnte die Vernetzungsreaktion bei Proteinen etwa wie folgt schematisch formulieren:



Neben der Umsetzung mit Aminogruppen erfolgt auch eine Reaktion mit den Phenolgruppen des Tyrosins, da die Millonreaktion der behandelten Fasern stark abgeschwächt ist, und die in Säure löslichen Anteile kein freies Tyrosin enthalten. Im stark alkalischen Hydrolysat dürften die vermuteten Phenoläther gespalten werden, so daß der Tyrosingehalt im alkalischen Hydrolysat praktisch unverändert bleibt (vgl. Tabellen 2 u. 4)*).

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß wir im Dinitrodifluorbenzol ein für die Proteinchemie interessantes Reagenz zur Verfügung haben. Wolle und Seide lassen sich durch schonende Behandlung mit DNDF gegen hydrotrope Mittel (Phenol), Alkalien und vor allem Säuren stabilisieren, und Aminosäuren bilden mit DNDF kristallisierte Produkte, welche als Modellsubstanzen für Hauptvalenzbrücken in Proteinen dienen können. Eine technische Bedeutung kommt der Reaktion jedoch nicht zu, da die stabilisierte Faser gelb gefärbt ist und sich im alkalischen Medium braunrot verfärbt. Auch stehen Messungen der Festigkeit und Elastizität noch aus. Dagegen eignen sich die beschriebenen Reaktionen, um den Mechanismus der Stabilisierung von Proteinen wissenschaftlich zu bearbeiten. DNF und DNDF sind analoge Verbindungen, von denen die eine mono-, die andere bifunktionell zu reagieren vermag. Die Farbe der Reaktionsprodukte zwischen Faser und

*) Inzwischen wurde Dinitrophenyl-o-tyrosin aus DNF-Seide isoliert.

DNDF sowie ihre Hydrolysenbeständigkeit im sauren Gebiet ermöglicht die Isolierung aus dem Totalhydrolysat. Wenn diese gelingt, wird man zuverlässige Aussagen über die räumliche Anordnung von reaktionsfähigen Gruppen im Faserverband treffen können, da bei einer Reaktion der festen Wolle oder Seide mit den gelösten DNDF-Molekülen nur solche Gruppen der Faserproteine reagieren werden, die im Faserverband zugänglich und genügend eng benachbart sind. Außerdem haben bifunktionelle Proteinreagenzien neuerdings eine besondere Aktualität gewonnen, als man fand, daß einige bi- und polyfunktionelle Verbindungen wie Methylolmelamine, Äthylenimine und bis-Epoxyde, die man zum Teil in der Textilausrüstung zur Stabilisierung oder Knitterfestausrüstung seit einiger Zeit verwendet hat, ausgezeichnete Hemmstoffe für das Wachstum von Tumorzellen bei Ratten sind (Rose, Hendry und Walpole (24).

Zusammenfassung

1. Die Reaktion zwischen Wolle und Seide einerseits, Dinitrofluorbenzol (DNF) und Dinitrodifluorbenzol (DNDF) andererseits wurde untersucht. Die Reagenzien wurden aus wäßrig-alkoholischer Lösung bei pH 7 in Mengen von 4—50%, bezogen auf das Gewicht der Fasern, bei Temperaturen zwischen 20 und 40° C und Versuchszeiten zwischen 2 Stunden und 8 Tagen angewendet.

2. Die Reaktion von Keratinfasern mit DNF bewirkt eine Abnahme der Kontraktion der Faser in Phenol, der Löslichkeit in Säuren und der Säurebindung. Die Einwirkung des bifunktionellen DNDF führt zu stärkeren Effekten und setzt außerdem die Alkalilöslichkeit der behandelten Faser herab.

3. Mit DNDF behandelte Naturseide ist in Säuren, Kupriäthylendiamin und Lithiumbromid weniger löslich als mit DNF behandelte Seide und vor allem unbehandelte Seide.

4. Es wird angenommen, daß der Stabilisierungseffekt beider Verbindungen auf der Einführung von Gruppen mit hoher Molkohäsion in das Gerüst der Faserproteine, bei DNDF zusätzlich auf einer Brückenreaktion beruht. Für eine Vernetzungsreaktion zwischen Proteinen und DNDF spricht die Tatsache, daß Aminosäuren mit DNDF nach Versuchen mit Herrn Würz vernetzt werden konnten.

Ein definitiver Beweis für die Ausbildung von Hauptvalenzbrücken bei der Reaktion von Wolle und Seide mit DNDF wurde jedoch nicht erbracht. Die beschriebenen Reaktionen eignen sich für die Aufklärung des Mechanismus von Stabilisierungsreaktionen bei Faserproteinen.

Literaturverzeichnis

1) vgl. z.B. Peterson, R. F. und R. L. McDowell, Textile Res. J. **20,** 95 (1950).
2) vgl. z.B. Evans, C. D. u. C. B. Croston, Textile Res. J. **19,** 202 (1949); Croston, C. B., Ind. Engn. Chem. **42,** 482 (1950).
3) Speakman, J. B., Textil-Rundschau **1947,** Nr. 7/8; vgl. auch Capp, C. W. u. J. B. Speakman, Soc. Dyers Col. **65,** 402 (1949).
4) Harris, M. u. A. E. Brown, American Dyestuff Reporter, Juni 1947; Brown, A. E. u. M. Harris, Ind. Eng. Chem. **40,** 316 (1948).
5) Kirst, W., Melliand Textilberichte **28,** 169, 314, 394 (1947); **29,** 236 (1948); vgl. auch Elöd, E. u. H. Zahn, ebenda **29,** 269 (1948).
6) Elöd, E. u. H. Zahn, Textilpraxis **1949,** 27.
7) Sanger, F., Biochem. J. **39,** 507 (1945); Porter, R. R. u. F. Sanger, ebenda **42,** 287 (1948).
8) Middlebrook, W. R., Nature **164,** 321 (1949).
9) Farnworth, A. J. u. J. B. Speakman, Nature **161,** 890 (1948).
10) Löwenfeld, R., Diplomarbeit (Heidelberg 1949), vgl. auch F. Weygand u. R. Löwenfeld, Z. Naturforschg., im Druck.
11) Würz, A., Diplomarbeit (Heidelberg 1950), vgl. Zahn, H. u. A. Würz, in Vorbereitung.
12) Swarts, F., Rec. Trav. Chim. Pays Bas Ber. **35,** 154 (1915); Schiemann G., Ber. **62,** 3039 (1929).
13) Speakman, J. Soc. Dyers Col. **52,** 335 (1936).
14) Zahn, H., Z. Naturforschg. **2 B,** 286 (1947); Textilpraxis **1950,** 315.
15) Zahn, H., Textilpraxis **1949,** 70.
16) Miettinen, J. K., Acta Chem. Scand. **3,** 459 (1950).
17) Reumuth, H. u. W. Köhler, Zeiß Textilbrief B I 4, S. 9.
18) Kramer, M., Diplomarbeit (Karlsruhe 1949).
19) Schöberl, A. u. P. Rambacher, Klepzigs Textil-Z. **1939,** 412.
20) Blackburn, S. u. H. Lindley, J. Soc. Dyers Col. **64,** 305 (1948).
21) Kuhn, W., O. Künzle u. A. Katchalsky, Helv. chim. Acta **31,** 1994 (1948).
22) Hoover, S. R., E. L. Kokes u. R. F. Peterson, Textile Research J. **18,** 423 (1948).
23) Patterson, W. I., W. B. Geiger, L. R. Mizell u. M. Harris, J. Res. Nat. Bur. Stand. **27,** 89 (1941).
24) Rose, F. L., J. A. Hendry u. A. L. Walpole, Nature **165,** 993 (1950).

Aus dem Kolloid-Laborat der Osaka-Universität u. dem Siomi-Forschungsinst für Physik u. Chemie Osaka, Japan

Über die Ultraschall-Depolymerisation von Polyvinylalkohol

VIII. Mitteilung: Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloide

Von N. Sata, H. Okuyama und K. Chujo (1)

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Oktober 1950)

1. Einleitung

Die Ultraschall-(abgekürzt US)Depolymerisation der hochpolymeren Verbindungen wurde an kolloiden Natursubstanzen wie Stärke (2), Agar (3), Kautschuk (4), Gelatine (5), und anderen Eiweißstoffen (6), sowie synthetischen Hochpolymeren wie Nitrozellulose (7), Polystyrol (8) usw. schon oft untersucht und zwar durch Beobachtung der Viskositätserniedrigung nach der US-Behandlung. Bei den hochpolymeren, hydrophilen Natursubstanzen wie Gelatine oder Agar, deren chemische Struktur nicht genau bekannt ist, kann man den Ultraschalleffekt wegen ihres komplizierten Verhaltens in der Lösung nicht einfach analysieren. So könnte z. B. die Viskositätserniedrigung nicht nur auf eine einfache Depolymerisation, sondern auch auf eine Zerstörung der Hydratationsschicht oder der Mizellarstruktur zurückzuführen sein, was sich in den sogenannten Erholungserscheinungen zu erkennen gibt (9). Bei den synthetischen Hochpolymeren von bekannter Kettenstruktur und Polymerisation hingegen dürfte eine Viskositätserniedrigung und andere US-Effekte nur auf das Zerreißen der Kohlenstoffkettenbindung zurückzuführen, also als Depolymerisation im eigentlichen Sinne des Wortes zu verstehen sein.

Bevor wir über den Mechanismus der US-Depolymerisation an komplizierten hydrophilen, hochpolymeren Naturkolloiden, wie Gelatine, Agar usw. Klarheit gewinnen können, muß zunächst die US-Wirkung an einem Hochpolymeren von bekannter chemischer Struktur untersucht werden, z. B. am wasserlöslichen Polyvinylalkohol (PVA). Dabei wurde nicht nur die Viskositätserniedrigung verfolgt, sondern auch die Dispersitätsverteilung der Depolymerisationsprodukte durch Diffusionsmessung nach der Schlierenmethode analysiert.

2. Versuchsanordnung

Die Ultraschall-Quelle ist ein piezoelektrischer Quarzgenerator von 450 kHz mit einer Höchstintensität von etwa 20 W/cm². PVA wurde in üblicher Weise gereinigt und zwar zuerst in warmem Wasser gelöst, mit Aceton niedergeschlagen, abfiltriert, mit Aceton und anschließend mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das scheinbare Molekulargewicht dieses PVA war 77000. Die Viskosität wurde mit dem Ostwaldschen Viskosimeter gemessen; der Polymerisationsgrad (P) wurde nach der Formel von Sakurada (10) in folgender Weise berechnet:

$$\log P = 1{,}613 \log \frac{[\eta] \cdot 10^4}{8{,}87}$$

(gültig für P zwischen 500 und 2000)

$[\eta]$: $\ln \eta_r / C$

η_r: relative Viskosität

C : Konzentration

$[\eta]$: Grenzviskosität bei unendlicher Verdünnung

Zur Diffusionsmessung haben wir die Schlierenmethode mit Kombination von Diagonalspalt und Zylinderlinse benutzt, welche von Lamm (11), Philpot (12), Longsworth (13) u. a. entwikkelt wurde.

Wenn das System homodispers wäre, so müßte die Diffusionskurve nach der Gaussschen Formel ($y = A/2\sqrt{\pi D t} \cdot e^{-x^2/4Dt}$) ausgedrückt wer-

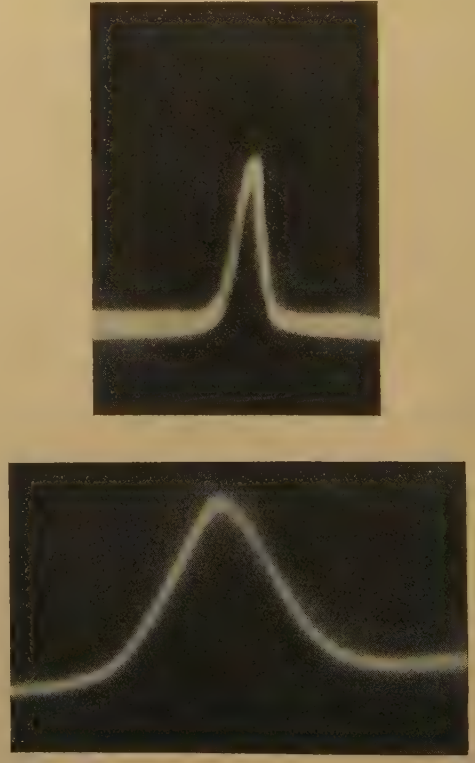


Abb. 1 Diffusionsdiagramme: a) Polyvinylalkohol, 0,8 proz. Lösung in Wasser. Diffusionsdauer 60 min bei 18° C
b) zum Vergleich 1 n-KCl-Lösung bei gleichen Bedingungen

den können unter der Voraussetzung, daß keine Wechselwirkung zwischen den dispersen Teilchen vorhanden ist. Die Formel wird durch die bekannte Gausssche Verteilungskurve dargestellt, aus deren maximaler Höhe und Flächeninhalt die Diffusionskonstante (D) einfach errechnet werden kann.

Da aber in unserem Fall das System stark polydispers ist, was aus der Abb. 1 an der Unsymmetrie der Diffusionskurve sofort zu erkennen ist, so haben wir zur Berechnung der Diffusionskonstante die statistische Methode nach Pearson (14), Lamm (15) bzw. Gralén (16) angewandt. Namentlich aus dem nullten und zweiten Moment (m_0 und m_2) um das Zentroid errechnet man den Quotienten $m_2/m_0 = \mu^0_2$, und erhält daraus die aus dem nullten und zweiten Moment errechnete Diffusionskonstante ($D_{2,0}$) nach folgender Formel

$$D_{2,5} = \mu_2{}^0/2tG^2,$$

in der G die Vergrößerung und t die Diffusionsdauer bedeuten.

3. Resultate

Kontrollversuche bestätigten, daß die Depolymerisation von PVA nichts mit den sekundären Wirkungen des Ultraschalls, insbesondere nichts mit der Temperaturerhöhung oder Oxydation zu tun haben. Auch ist die Viskositätserniedrigung durch US-Behandlung nicht auf eine Dehydratation oder Zerstörung der Mizellarstruktur zurückzuführen; denn es waren keine Erholungserscheinungen zu beobachten.

Um die Genauigkeit unseres Schlieren-Apparates zu prüfen, haben wir auch einen Probeversuch mit 1 n KCl-Lösung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Die Diffusionskonstanten zeigen gute Übereinstimmung mit den Werten der Landoltschen Tabellen.

Tabelle 1

Diffusionsdauer, t (sec)	2177	3807	5632	7397
$D_{2,0} \cdot 10^7$ cm²/sec	149	149	143	135
$D_{1,0} \cdot 10^7$ cm²/sec	144	144	143	135

Die Versuchsergebnisse an Polyvinylalkohol sind in Tabelle 2—4 wiedergegeben.

Tabelle 2

Beschallungsdauer Minuten	Grenzviskosität bei unendlicher Verdünnung bei 20° C. ($[\eta]_{20}$)	Durchschnittspolymerisationsgrad ($\bar{P}$)	Durchschnittsmolekulargewicht ($\bar{M}$)
0	0,091	1750	77,000
10	0,080	1430	62,900
30	0,073	1230	54,100
60	0,050	670	29,400
120	0,049	640	28,200

Tabelle 3

Beschallungsdauer (Minuten)	0	10	30	60	120
Diffusionskonstante (cm²/sec)	$2 \cdot 7 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 6 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 5 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 8 \cdot 10^{-7}$
Molekülargewicht (aus Visk.)	77,000	62,900	54,100	29,400	28,200

Merkwürdigerweise nehmen die Diffusionskonstanten mit der Diffusionsdauer ab (s. Tab. 4), wie auch schon von anderer Seite gefunden worden ist (17). Man weiß nicht, mit welcher Diffusionskonstanten man endgültig rechnen soll. Da sie in unserem Fall nach einer Diffusionsdauer von 90—120 min fast konstant bleibt, wurden für die Aufstellung der Diffusionskonstanten als Funktion von der Beschallungsdauer (Tab. 3) die für 120 min erhaltenen Werte benutzt.

Tabelle 4

Diffusionsdauer (Minuten)	30	60	90	120
$D_{2,0}$ (vor Beschallung)	$4 \cdot 2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 7 \cdot 10^{-7}$
$D_{2,0}$ (nach 60 Min. Beschallung)	$10 \cdot 2 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 7 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 3 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 1 \cdot 10^{-7}$

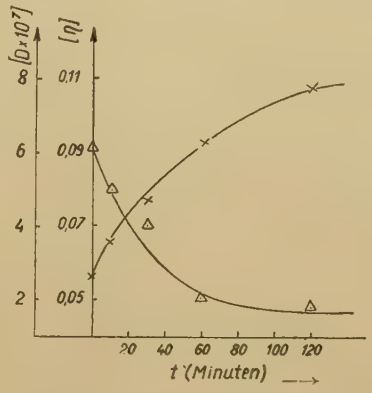


Abb. 2 Diffusionskoeffizient und spez. Viskosität als Funktion der Beschallungsdauer

Die Tabellen 2 und 3 wurden graphisch in Abb. 2 übertragen. Man erkennt eine ausgesprochene Sättigung. Eine Substanz wird also um so leichter von Ultraschall depolymerisiert, je hochpolymerer sie ist, bei einem bestimmten Molekulargewicht der Depolymerisationsprodukte aber hört diese Depolymerisation auf, genau wie es G. Schmid am (hydrophoben) Polystyrol und an Nitrozellulose in nichtwäßrigen Lösungsmitteln gefunden hat.

4. Die Dispersitätsverteilung

Zwischen dem Molekulargewicht (M) der Kettenpolymeren und ihrer Diffusionskonstanten (D) besteht bekanntlich folgende Beziehung (18): $M = K \cdot D^{-\alpha}$, in denen K und α Konstanten sind.

Um diese Gleichung auf ein beliebiges System anwenden zu können, muß man die Konstante α kennen, die sich aus dem osmotischen Druck und der Diffusionskonstanten für ein fraktioniertes, homodisperses System errechnen läßt. Wir haben zuerst die Zuverlässigkeit dieser Formel unter Benutzung der D- und M-Werte aus Tabelle 3 geprüft. Wie Abb. 3 zeigt, besteht eine gut lineare Beziehung zwischen log M und log $D \cdot 10^7$ mit den Konstanten $K_2 = 2{,}07 \cdot 10^5$ und $\alpha = 0{,}964$.

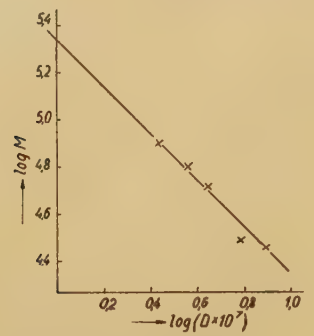


Abb. 3 Diffusionskoeffizient gegen Molekulargewicht, doppeltlogarithmisch aufgetragen

Die Gleichung zur Berechnung von M aus D lautet also

$$M = 2{,}17 \cdot 10^5 \, (D \cdot 10^7)^{-0{,}964}.$$

Tab. 5 enthält die so errechneten Molekulargewichte (M_D) für verschiedene Beschallungszeiten, die mit den Werten aus der Viskositätsmessung (M_η) innerhalb der Fehlergrenze von einigen Proz. gut übereinstimmen.

Tabelle 5

Beschallungsdauer (Minuten)	0	10	30	60	120
M_η aus Viskosität)	77000	62900	54100	29400	28200
M_D (aus Diffusion	79400	61100	48500	36100	28600

Man könnte aus der photographischen Diffusionskurve statt, wie obenstehend, $D_{2,0}$ auch $D_{1,0}$, d. h. die aus dem Quotienten (μ_1^0) des nullten und ersten Moments um das Zentroid errechnete Diffusionskonstante ermitteln:

$$D_{1,0} = \pi \, (\mu_1^0)^2 / 4 \cdot t \cdot G^2.$$

Für homodisperse Systeme stimmen $D_{1,0}$ und $D_{2,0}$ miteinander überein (s. Tab. 1).

Im Falle des polydispersen PVA jedoch sind sie selbstverständlich verschieden, weil die Mittelwerte bei $D_{1,0}$ und $D_{2,0}$ nicht in gleicher Weise definiert sind:

$$D_{1,0} = \frac{\sum (N_i \cdot M_i) \cdot D_i}{\sum N_i \cdot M_i}, \quad D_{2,0} = \left\{ \frac{\sum (N_i \cdot M_i) \sqrt{D_i}}{\sum N_i \cdot M_i} \right\}^2.$$

Dabei sind D_i die Diffusionskonstanten der N_i Moleküle mit dem Molekulargewicht M_i. Wir können also mit diesem Quotienten die Dispersitätsverteilung beurteilen. In Tab. 6 sind diese Werte für verschiedene Beschallungszeiten zusammengestellt.

Tabelle 6

Beschallungsdauer (Minuten)	$D_{2,0}$	$D_{1,0}$	$D_{2,0}/D_{1,0}$	γ	D_0'
0	2,7	1,6	1,7	2,06	0,11
10	3,6	2,4	1,5	1,80	0,34
30	4,5	2,9	1,4	1,64	0,60
60	6,1	4,9	1,2	1,21	1,97
120	7,8	6,4	1,2	1,21	2,35

Nach der 4. Spalte nimmt der Quotient $D_{2,0}/D_{1,0}$ mit zunehmender Beschallungsdauer ab, woraus wir den Schluß ziehen möchten, daß das System durch US-Depolymerisation homodispers wurde.

Um diese Änderung der Dispersität bei der US-Depolymerisation genauer zu verfolgen, nehmen wir mit Gralén (16) an, daß die Dispersitätsverteilung der Hochpolymeren nach folgenden Gleichungen von Lansing und Kramer (18) ausgedrückt werden kann.

$$dw = \frac{W}{M_n \, \beta \sqrt{\pi}} \cdot e^{-y^2} \cdot dM,$$

$$y = \frac{1}{\beta} \cdot \ln \frac{M}{M_0'}.$$

Hierin ist dw das Gewicht des Teils der dispersen Phase, dessen Molekulargewicht zwischen M und (M + dM) liegt, W das Gesamtgewicht, M_n das Zahlenmittelgewicht der Partikeln und M_0' das Molekulargewicht für das Maximum der Massenverteilungskurve. β ist der sogenannte „Nichteinheitlichkeitskoeffizient", der für ein homodisperses System gleich Null ist und dessen Größe die Uneinheitlichkeit des Systems angibt.

Benutzen wir weiter die vorher angegebene Beziehung: $M = K_1 \cdot D^{\,a}$, so erhalten wir

$$dw = \frac{W \cdot K}{M \cdot D^{a+1}} \gamma \sqrt{\pi} \cdot e^{-Z^2} \cdot dD,$$

$$Z = \frac{1}{\gamma} \ln \frac{D}{D_0'} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{\beta}{a}.$$

Hierin bedeuten D_0' die Diffusionskonstante der Moleküle mit dem Molekulargewicht M_0' und γ einen neuen „Nichteinheitlichkeitskoeffizienten".

Diese Gleichungen können an und für sich eine Verteilung der Diffusionskonstanten definieren ohne Berücksichtigung des Ausdrucks für den Zusammenhang zwischen Diffusionskonstante und Molekulargröße. Es kann gezeigt werden, daß unter diesen Voraussetzungen folgende Gleichungen gelten:

$$D_{2\,0} = D_0 \cdot e^{\frac{3}{4}\gamma^2}$$

$$D_{1,0} = D_0 \cdot e^{\frac{5}{8}\gamma^2}$$

Da $D_{2,0}$ und $D_{1,0}$ bekannt sind, kann man daraus γ und D_0' ausrechnen. Diese Werte sind in der 5. und 6. Spalte der Tab. 6 zusammengestellt. γ nimmt mit der Beschallungsdauer ebenfalls ab. Durch Benutzen dieser γ- und D_0'-Werte können wir noch die Verteilungsgleichung erhalten, z. B. für unbeschallte und 120 Minuten beschallte Proben die folgenden Gleichungen:

$$\frac{dw}{w} \cdot 100 = 10{,}5 \, \exp\left(\frac{-1}{2{,}06} \ln \frac{D}{0{,}11}\right)^2 dD$$

$$\frac{dw}{w} \cdot 100 = 6{,}07 \, \exp\left(\frac{-1}{1{,}21} \ln \frac{D}{2{,}35}\right)^2 dD.$$

Aus diesen Gleichungen erhalten wir die Verteilungskurve des Molekulargewichts der dispersen Phase in Abhängigkeit vom Prozent-

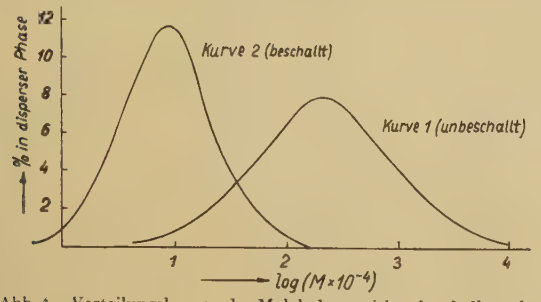


Abb. 4 Verteilungskurven der Molekulargewichte, beschallt und unbeschallt

Gehalt im System. Abb. 4 stellt zwei so gezeichnete Kurven für eine unbeschallte und eine 120-Minuten beschallte Probe dar, woraus deutlich zu sehen ist, daß durch US-Beschallung nicht bloß eine Depolymerisation, sondern auch eine Homogenisierung der Molekulargewichte der Depolymerisationsprodukte stattgefunden hat.

5. Schlußbemerkung

Bekanntlich ist bei der Depolymerisation durch Wärme bzw. durch Oxydation mit $KMnO_4$ die Molekulargewichtsverteilung des Depolymerisationsproduktes ganz ungleichmäßig. Demnach ist zu vermuten, daß in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit des Zerreißens der Kettenmoleküle an allen Bindestellen gleich groß ist, so daß das Depolymerisationsprodukt ein Gemisch von Partikeln verschiedenen Molekulargewichts ist (flache Verteilungskurve). Bei der US-Depolymerisation werden dagegen die Verteilungskurven nach der Beschallung schmäler und schärfer. Daraus möchten wir schließen, daß bei der US-Depolymerisation von PVA das Abschneiden der Molekülketten mit größter Wahrscheinlichkeit ungefähr in der Mitte der Ketten vor sich geht, so daß eine Kette in 2 Ketten ähnlicher Länge depolymerisiert wird. Wenn dies in dem anfangs polydispersen System wiederholt geschieht und die Ultraschalldepolymerisation bevorzugt an der Mitte der längeren Kettenpolymeren angreift, so nähert sich das System schließlich einem homodispersen Zustand. Über den Mechanismus der US-Depolymerisation hat G. Schmid unlängst die Reibungstheorie zwischen Polymermolekülen und Dispersionsmittel vorgeschlagen. Wie wir die Schmidsche Theorie und unsere Meinung harmonisieren wollen, bleibt die nächste Aufgabe. Zu diesem Zwecke sind weitere Untersuchungen mit besonderer Berücksichtigung der Kettenform (Knäuelung der Kette) in der Lösung im Gang.

Zusammenfassung:

1. Es wurde die Ultraschall-Depolymerisation von Polyvinylalkohol als einem hydrophilen Kettenpolymeren bekannter chemischer Struktur in wäßriger Lösung untersucht.

2. Neben der Untersuchung des Ultraschall-Effekts durch Viskositätsmessung wurde auch die Dispersitätsverteilung nach der Beschallung durch Diffusionsmessungen verfolgt, um über den Wirkungsmechanismus Klarheit zu bekommen.

3. Die Viskositätserniedrigung erreicht nach einer Beschallung von 90—120 Minuten einen Grenzwert, woraus man schließen kann, daß die Ultraschall-Depolymerisation unterhalb einer bestimmten Molekulargröße nicht mehr weiter fortschreitet.

4. Durch Analyse der Diffusionskurven (Schlieren-Aufnahmen) wurde konstatiert, daß das anfangs polydisperse System nach der Beschallung polymereinheitlicher wird. Danach wird vermutet, daß die Ultraschall-Depolymerisation der Kettenmoleküle von Polyvinylalkohol ungefähr in der Mitte der Ketten stattfindet.

Herrn Prof G. Schmid (Stuttgart) möchten wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen für seine liebenswürdige Bemühung zur sprachlichen Korrektur und Veröffentlichung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

1) Sata, N. u. Y. Harisaki, Bull. Chem. Soc. Jap. **15,** 181 (1940); N. Sata u. N. Naruse, Kolloid-Z. **89,** 341 (1939); N. Sata, Kolloid-Z. **88,** 182 (1939); **87** 135 (1939); N. Sata u. N. Naruse, Kolloid-Z. **86,** 102 (1939); N. Sata u. Y. Niwase, Kolloid-Z. **81,** 294 (1937); N. Sata, Kolloid-Z. **81,** 182 (1937); N. Sata u. S. Watanabe, Koll.-Z. **78,** 277 (1937); **73,** 50 (1935).

2) Szalay, A., Z. Phys. Chem. A. **164,** 234 (1933); S. Ono, Rev. Phys. Chem. Jap. **14,** 725 (1940) (Japan).

3) Thieme, E., Physik. Z. **39,** 384 (1938).

4) Shibata, J. Rubber Soc. Jap. **11,** 232 (1938) (Jap.).

5) Kimura, O., J. Chem. Soc. Jap. **56,** 843 (1935) (Japan.); A. Szalay, l. c.; E. Thieme, l. c.

6) Lepeschkin, U., J. Phys. Coll. Chem. **53,** 335 (1949).

7) Schmid, G. u. O. Rommel, Z. Physik. Chem. A **185,** 97 (1935); G. Schmid, Z. Physik. Chem. A **186,** 113 (1940); G. Schmid, Physik. Z. **41,** 326 (1940); G. Schmid, E. Beuttenmüller und A. Rief, Kunststoff-Techn. **13,** 65 (1943); G. Schmid u. E. Beuttenmüller, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49,** 325 (1943); **50,** 209 (1944); G. Schmid, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53,** 28 (1949); H. Mark, J. Acoust. Soc. Amer. **16,** 183 (1945).

8) Kimura, O., l. c.

9) Mc. Dowell, W. H. u. W. C. Kennyon, J. Amer. Chem. Soc. **62,** 415 (1940).

10) Sakurada, usw., J. Chem. Ind. Jap. **47,** 133 (1944) (Japan.).

11) Lamm, O., Nova. Acta. Regiae. Soc. Sci. Upsaliensis (4) 10, No. 6 (1937).

12) Philpot, L. S. L., Nature **141,** 283 (1938).

13) Longsworth, L. G., Ind. Eng. Chem. anal. Ed. **18,** 219 (1946).

14) Pearson, K., Phil. Trans. Roy. Soc. London **185** A, 71 (1894).

15) Lamm, O., l. c.

16) Gralén, N., Kolloid-Z. **95,** 188 (1941).

17) Neurath, M., Science **93,** 431 (1941); Chem. Rev. **30,** 357 (1942).

18) Lancing, U. D. u. E. O. Kraemer, J. Amer. Chem. Soc. **57,** 1369 (1935).

19) Sakurada, Chem. Rev. Jap. **11,** 172 (1946) (Japan).

Aus den Instituten für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz, Österreich

Zur Theorie der Adsorption III[1])

Die Isothermen des Systems $BaSO_4/H_2O$ und deren Auswertung

Von G. F. Hüttig, O. Theimer und W. Mehlo

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. September 1950)

Um die Prüfung der Adsorptions-Isothermen an einem experimentellen Material vorzunehmen, bei denen die in der vorigen Mitteilung II. besprochenen unzulänglichen Definiertheiten möglichst gering sind, haben wir in einer geeigneten Apparatur unter Wahrung aller Vorsichtsmaßnahmen das System $BaSO_4/H_2O$ untersucht. Vorversuche haben nämlich ergeben, daß bei der Adsorption von Wasserdampf an $BaSO_4$ die beobachteten Effekte bei dem Aufbau, darauffolgenden Abbau bzw. Wieder-Aufbau die gleichen sind (keine nennenswerte Hysteresisschleife), daß ferner die Ergebnisse nicht von der Größe des „erst angebotenen Drukkes" abhängen, und daß schließlich auch kaum eine zeitabhängige Veränderung in der Bindungsfestigkeit festgestellt werden kann.

Das $BaSO_4$ wurde hergestellt, indem in eine sehr reine etwa n/5 Schwefelsäure bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren eine $BaCl_2$-Lösung von der gleichen Konzentration in einem feinen Strahl einfloß. Die Menge des so zugesetzten $BaCl_2$ reichte lediglich aus, um etwa 75% der vorhandenen Schwefelsäure in $BaSO_4$ überzuführen. Nachdem sich der Niederschlag absetzte, wurde er mehrere Male dekantiert und durch drei Blaubandfilter abgenutscht, von denen das mittlere mit Kollodium getränkt war. Der Filterinhalt wurde mit viel Wasser ausgewaschen, dann in wenig Wasser aufgeschlämmt und wieder filtriert, bis in dem Filtrat nach den üblichen analytischen Methoden kein Cl' und SO_4'' nachgewiesen werden konnte. Der feste Kuchen wurde vom Filter gelöst, bei 200° fünf Stunden an der Luft getrocknet und in der Achatreibschale fein zerrieben. Hiervon wurde immer 0,300 g in das Adsorptionsgefäß eingewogen und durch Erhitzen während einer Stunde bei 350° im Hochvakuum vollständig entgast. Hierauf wurde in dieser Anordnung — also ohne daß das Adsorbens nochmals mit der Luft in Berührung gekommen wäre — mit der Aufnahme der Adsorptions-Isotherme im Aufbau begonnen.

Die Meßanordnung war die gleiche, wie sie in unserem Institut schon bei früheren Arbeiten verwendet und auch in der Literatur beschrieben wurde[2]). Hierbei ist uns hier wesentlich, daß nach der völligen Entgasung des Adsorbens keine Berührung desselben mit der Luft mehr stattfand, und daß eine Genauigkeit der Druckmessung auf etwa $\pm 0{,}01$ mm Hg gewährleistet war, ohne daß bei jeder Messung die Größe des Gasraumes (etwa wie bei dem Mc Leod) Veränderungen erleidet.

Bezeichnet man den Gleichgewichtsdruck mit p (mm) und die zugehörige Anzahl Millimol H_2O, die von 1 Mol $BaSO_4$ adsorbiert wurden, mit n, so sind die Ergebnisse die folgenden:

Bei **0,0° C:** ($p_0 = 4{,}579$)

$p =$	0,024	0,057	0,552	1,692	2,558	3,220	3,578
$n =$	1,63	5,10	9,65	12,60	14,6	16,9	18,8
	3,858	4,043	4,191	4,298	4,382	4,452	4,498
	20,8	23,5	26,6	30,0	34,3	39,5	44,8

Bei **10,0° C:** ($p_0 = 9{,}209$)

$p =$	0,025	0,114	0,509	1,254	2,818	4,757	6,662
$n =$	2,06	4,82	7,60	9,82	11,9	14,0	16,7
	7,465	8,053	8,434	8,625	8,797	8,930	
	19,0	21,8	24,6	27,4	31,4	35,7	

Bei **20,0° C:** ($p_0 = 17{,}635$)

$p =$	0,027	0,181	0,921	2,690	4,932	7,064	9,051
$n =$	1,64	4,45	7,23	10,00	11,50	12,7	13,9
	10,941	12,912	14,770	16,001	16,475	16,818	17,033
	15,1	16,6	18,9	22,8	25,8	29,6	33,7

Auswertung der Adsorptionsisothermen des Systems $BaSO_4/H_2O$

Hat man Adsorptionsisothermen, die an ein und demselben System bei verschiedenen Temperaturen ermittelt wurden, zur Verfügung, dann kann man daraus ohne Zuhilfenahme einer speziellen Isothermenformel im Prinzip exakt die charakteristischen Zustandsfunktionen der adsorbierten Phase ableiten. Die Kenntnis dieser Größen gestattet es dann, modellmäßige Vorstellungen über die Eigenschaften der Oberfläche und den Zustand der adsorbierten Moleküle zu entwickeln.

Umgekehrt kann man von bestimmten Modellvorstellungen ausgehend Isothermenformeln aufstellen und die in diesen Formeln auftretenden Parameter, z. B. die Zahl

[1]) Mitteilung I: Hüttig, G. F. und O. Theimer, Kolloid-Z. **119**, 69 (1950). Mitteilung II: Hüttig, G. F., H. Schreiner und R. Klein, Kolloid-Z. **119**, 157 (1950).

[2]) Schreiner, H., Z. anorg. Chemie **262**, 113 (1950); Hüttig, G. F., H. Schreiner und R. Klein, Monatsh. Chem. **81**, 101 (1950).

der Oberflächenzentren $\varkappa$ oder die Affinitätskonstante K_1 mit Hilfe der experimentellen Kurven bestimmen. Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Parameter kann man dann die Zustandsfunktionen der adsorbierten Phase deduzieren. Dieses letztere Verfahren ist aber wesentlich unsicherer als das rein thermodynamische, da es an die meist mangelhafte Gültigkeit der in den Isothermen-Formeln implizierten modellmäßigen Voraussetzungen gebunden ist.

A. Die voraussetzungslose, rein thermodynamische Auswertung

Die Bedingung für das Adsorptionsgleichgewicht lautet bei jedem Druck:

$$\mu_{ad} = \mu_{gas} \qquad (1)$$

μ_{ad} und μ_{gas} sind das chemische Potential der adsorbierten und gasförmigen Phase des Adsorbenden.

μ_{gas} läßt sich einfach als Funktion des Druckes darstellen nach der bekannten Formel:

$$\mu_{gas} = {}^1\mu_{gas} + RT \ln p + RT \ln f. \qquad (2)$$

(p in Atmosphären)

${}^1\mu_{gas}$ ist das chemische Potential des idealen Gases bei Atmosphärendruck, f ist der Fugazitätskoeffizient, der zur Korrektion auf den Realzustand eingeführt wird. Er wird im weiteren näherungsweise gleich 1 gesetzt.

Aus (1) und (2) ergibt sich:

$$\mu_{ad} - {}^1\mu_{gas} = \Delta\mu = -RT \ln p$$

= partielle, freie, molare Adsorptionsenthalpie. (3)

$\Delta\mu$ kann mit Hilfe von Gleichung (3) experimentell aus einer einzelnen Isotherme bestimmt werden.

In vielen Fällen interessiert aber nicht die freie Adsorptionsenthalpie, sondern die Adsorptionsenthalpie und die Adsorptionsentropie, da man aus diesen Größen zum Teil leichter Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Oberfläche und der adsorbierten Phase ziehen kann. Man erhält diese Größen mit Hilfe der Definitionsgleichung

$$\mu = I^* - TS^* \qquad (4)$$

I^* = partielle molare Enthalpie, S^* = partielle molare Entropie.

Die gleiche Beziehung gilt natürlich für die Differenzen dieser Zustandsfunktionen in der adsorbierten und gasförmigen Phase der Adsorbenden:

$$\Delta\mu = \Delta I^* - T\Delta S^* \qquad (5)$$

ΔI^* = partielle molare Adsorptionsenthalpie oder differentielle Adsorptionswärme, ΔS^* = partielle molare Adsorptionsentropie.

Sowohl ΔI^* als auch ΔS^* sind Funktionen des Druckes bzw. der Oberflächenbedeckung. Die absoluten Druckänderungen von ΔS^*($d\Delta S^*$) sind jedoch wesentlich kleiner als die von ΔI^* und betragen i. a. nur ungefähr 10 cl.*).

Begnügt man sich daher damit, ΔI^* mit der Genauigkeit $\pm \frac{Td\Delta S^*}{2} \simeq \pm 1000$ cal zu ermitteln, setzt man also z. B. bei der Adsorption von Wasser für ΔS^* immer den konstanten Mittelwert $\overline{\Delta S^*} = 45 - 15 = 30$ cl, dann kann man ΔI^* aus einer einzigen Adsorptionsisotherme auf ungemein einfache Weise nach der Formel

$$\Delta I^* = -RT \ln p + T\overline{\Delta S^*} \qquad (6)$$

ermitteln. Das ist das einfachste und meist ausreichende Verfahren zur Bestimmung von ΔI^*.

Legt man jedoch Wert darauf, die differentielle Adsorptionswärme genauer als auf ± 1000 cal zu bestimmen, oder will man Schlüsse auf die Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle ziehen, dann muß man auch ΔS^* bestimmen.

Dazu kann man die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsdrucke heranziehen. Es stehen dann u. a. zwei einfache Auswertungsverfahren zur Verfügung. Das eine ist die Auswertung der Experimente mit Hilfe der Gleichungen (3) und (5):

Einsetzen von (3) in (5) liefert:

$$\ln p = -\frac{\Delta I^*}{RT} + \frac{\Delta S^*}{R}. \qquad (7)$$

Differenzieren von (7) nach T ergibt bekanntlich

$$\left(\frac{d \ln p}{dT}\right)_n = \frac{\Delta I_n^*}{RT^2}. \qquad (8)$$

Der Index n zeigt an, daß der Differentialquotient dlnp/dT und die differentielle Adsorptionswärme Funktionen der Zahl n der adsorbierten Moleküle sind. Gleichung (8) gestattet es, experimentell ΔI^* zu ermitteln. Einsetzen von ΔI_n^* in (7) liefert ΔS_n^*. (3)

Das zweite Auswertungsverfahren liefert ΔS^* aus Gleichung (3) durch differenzieren von $\Delta\mu$ nach T:

*) Die Normalentropie von H_2O_{gas} beträgt bei 25° C $45 \cdot 14$ cl[6]), die von H_2O_{fl} bei 25° C $16 \cdot 9$ cl[6]), die von Eis $11 \cdot 7$[6]). Nimmt man an, daß die Entropie von adsorbiertem Wasser ungefähr zwischen Eis und flüssigem Wasser liegt, dann ergibt sich als maximale Grenze für Druckänderungen von ΔS^* 5 cl. Da jedoch adsorbierte H_2O-Moleküle fester gebunden sein können als im Eis, habe ich als Grenze 10 cl gewählt.

[6]) D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemie und Physik (Berlin 1950).

$$\left(\frac{d\,\Delta\mu}{d\,T}\right)_n = -\,\Delta S_n^* . \tag{9}$$

Einsetzen von ΔS_n^* in (5) ergibt ΔI_n^*.

Beide Verfahren sind deshalb nicht sehr genau, da man Differentialquotienten von Funktionen bestimmen muß, die nur durch drei experimentell ermittelte Punkte gegeben sind. Es ist daher zweckmäßig, bei der Auswertung beide Methoden anzuwenden, da man dann aus der mehr oder weniger guten Übereinstimmung ihrer Ergebnisse auf die Fehlergrenze des Verfahrens schließen kann.

Zur Bestimmung der Differentialquotienten aus drei Punkten verwendeten wir die Newtonsche Interpolationsformel[7]).

$$y = y_1 + \frac{x - x_1}{1!}\frac{\Delta y_1}{\Delta x_1} + \frac{(x - x_1)\,(x - x_2)}{2!}\frac{\Delta^2 y_1}{\Delta x^2} . \tag{10}$$

Haben die drei experimentell bestimmten Punkte auf der x-Achse die gleichen Abstände, dann findet man für die Differentialquotienten an den Stellen x_1, x_2, x_3:

$$\left(\frac{d\,y}{d\,x}\right)_1 = \frac{4\,y_1 - 3\,y_1 - y_3}{x_3 - x_1} \tag{11a}$$

$$\left(\frac{d\,y}{d\,x}\right)_2 = \frac{y_3 - y_1}{x_3 - x_1} \tag{11b}$$

$$\left(\frac{d\,y}{d\,x}\right)_3 = \frac{3\,y_3 + y_1 - 4\,y_2}{x_3 - x_1} . \tag{11c}$$

Mit Hilfe dieser Formeln bestimmen wir ΔI_n^* aus der Gl. (8) für verschiedene Oberflächenbedeckung und für alle drei Versuchstemperaturen. Es zeigte sich, daß die Streuung der errechneten Werte größer war als die zu erwartende Temperaturabhängigkeit von ΔI[7a]). Aus diesem Grunde wurden die ΔI_n^*-Werte über alle drei Temperaturen gemittelt. Die auf diese Art erhaltenen Mittelwerte gelten für 10° C und sind mit einem Fehler von ungefähr ± 500 cal behaftet: Sie sind in Tab. 1, Spalte 2 angegeben; die zugehörigen ΔS_n^*-Werte mit einem Fehler von ca. ± 2 cl befinden sich in Spalte 5.

Da die Mittelwerte über alle 3 Temperaturen gut mit den für die mittlere Temperatur gefundenen Werten übereinstimmten, haben wir Formel (9) nur mehr für 10° C nach Formel (11b) numerisch ausgewertet. Die dabei erhaltenen Werte für $\Delta S_n^* \pm 2$ cl findet man in Tab. 1, Spalte 6 und die entsprechenden $\Delta I_n^* \pm 500$ cal in Spalte 3. Die aus (6) abgeleiteten Näherungswerte für $\Delta I_n^* \pm 1000$ cal befinden sich in Spalte 4.

Tabelle 1

Die differentielle Adsorptionswärme ΔI_n^* und die differentielle Adsorptionsentropie ΔS_n^* des Systems $BaSO_4/H_2O$, bestimmt nach verschiedenen Auswertungsmethoden

n	ΔI_n^*	ΔI_n^*	ΔI_n^*	ΔS_n^*	ΔS_n^*	$\frac{n}{\varkappa}$
2,06						0,22
5,0	13130	13290	13440	28,6	29,5	0,54
6,2	13330	12810	12960	30,8	29,5	0,67
7,5	12660	13060	12620	30,0	31,5	0,81
8,8	12060	12330	12480	28,5	29,5	0,95
10,0	13160	13500	12100	33,6	35,0	1,09
11,2	11360	12790	11790	29,3	33,5	1,22
12,5	10830	11000	11560	28,2	28,0	1,66
15,0	10900	11010	11290	28,2	29,0	1,63
20,0	10930	11100	11090	29,1	30,0	2,19
25,0	10600	11050	11040	28,8	30,0	2,71
30,0	10400	10590	11010	27,6	28,5	3,26
H_2O 10°C	10630	10630	10630	30,4	30,4	

Aus Tabelle 1 kann man folgende Ergebnisse entnehmen.

a) Die verschiedenen Auswertungsverfahren stimmen im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen gut miteinander überein.

b) Die differentielle Adsorptionswärme strebt von ca. 14400 cal bei geringer Oberflächenbedeckung mit steigender Adsorption asymptotisch gegen die Verdampfungswärme des Wassers.

c) Die im Prinzip exakte Auswertung der Adsorptionsisothermen mit Hilfe der Formeln (VII, 6) und (IX, 6) (Tab. 1, Spalte 2 und 3) läßt eine Feinstruktur in den Änderungen von ΔI_n^* mit der Oberflächenbedeckung n erkennen, die allerdings fast in den Bereich der unvermeidlichen Streuung fällt. Es handelt sich dabei darum, daß ΔI_n^* von $n = 5{,}0$ bis $n = 10{,}0$ ungefähr konstant 13000 ± 500 cal beträgt, während es dann ziemlich plötzlich auf den Wert 11000 ± 500 cal abfällt. Der einzige Wert für $n < 5{,}0$ läßt vermuten, daß ΔI_n^* bei geringer Oberflächenbedeckung etwas ansteigt. Aus dieser Feinstruktur könnte man schließen, daß bei $n = 10$ die Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht adsorbierter Wassermoleküle bedeckt ist. ($\varkappa = 10$). Ferner ergäbe sich, daß ungefähr die Hälfte der Oberflächenzentren ($n = 5$ bis $n = 10$) gleichartig sind ($\Delta I_n^* = 13000 \pm 500$ cal), während die andere Hälfte stärkere Zentren verschiedener Art enthalten dürfte. Für die höheren Schichten findet man, daß die adsorbierte Phase von der dritten Schicht an

[7]) Baule, B., Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs, Bd. II.

[7a]) Die Molwärme von Wasser beträgt bei 15° C 18 cal. Die Molwärme der adsorbierten Wasserphase kann nur gleich oder kleiner sein. Die Molwärme des Wasserdampfes beträgt ungefähr 9 cal. Bei einem Temperaturunterschied von 20° C können sich daher maximal Unterschiede von 180 cal für ΔI^* ergeben. Die Genauigkeit eines Einzelwertes betrug aber nur ungefähr ± 1000 acl.

ungefähr die Struktur von Wasser haben dürfte.

d) Die partielle Adsorptionsentropie ΔS_n^* ist nahezu unabhängig von n und innerhalb der Fehlergrenze genau so groß wie die Verdampfungsentropie des Wassers. Dies beweist die Berechtigung der näherungsweisen Auswertung nach Formel (6). Auch bei den Entropien läßt sich eine die Fehlergrenze knapp überschreitende Feinstruktur erkennen, derzufolge ΔS_n^* bei $n = 10$ ein Maximum hat. Auch dieses Maximum läßt sich zwanglos dadurch erklären, daß bei der monomolekularen Bedeckung der Oberfläche ein Zustand besonders großer Ordnung vorliegt.

B. Die Auswertung mit modellmäßig abgeleiteten Formeln

Es werden die in den Formeln von Langmuir, Hüttig und BET auftretenden Parameter $\varkappa$ und K_1 bei drei verschiedenen Temperaturen nach den üblichen Methoden ermittelt.

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2
Die Parameter $\varkappa$ und K_1 für das System $BaSO_4$-H_2O

Versuchstemperatur in ° C		0,0	10,0	20,0
Sättigungsdampfdruck in Torr		4,579	9,209	17,535
Langmuir	$\varkappa$	10,7	10,9	11,0
	K_1	16,4	7,05	3,7
BET	$\varkappa$	9,1	8,5	8,95
	K_1	21,4	11,0	5,3
Hüttig II und IV	$\varkappa$	9,4	9,4	9,3
	K_1	20,1	9,1	5,05

Verwendet man für K_1 die Formel[8])

$$K_1 = v_a \cdot e^{\frac{\Delta_0 I^*}{RT}} = A \cdot T^m e^{\frac{\Delta_0 I^*}{RT}} \qquad \text{(XII, 6)}$$

mit v_a = Adsorptionsvolumen; $\Delta_0 I^*$ = Adsorptionswärme bei absolutem Nullpunkt,

dann lassen sich aus den bei drei verschiedenen Temperaturen ermittelten K_1-Werten die Parameter v_a und $\Delta_0 I^*$ berechnen. Man findet aus Hüttigs Werten $\Delta_0 I^* \simeq 40000$ cal, $v_a \simeq \phi$. Das würde eine sehr starke Bindung und vollständige Unbeweglichkeit der adsorbierten Moleküle bedeuten. Dieses Ergebnis widerspricht den rein thermodynamisch ermittelten Werten und den chemischen Erwartungen vollkommen. Der Grund für dieses Versagen dürfte darin zu suchen sein, daß die zur Auswertung benützten Formeln eine homogene Oberfläche voraussetzen, die anscheinend gar nicht vorhanden ist. Als weitere Ursache käme der Umstand in Frage, daß sich K_1 nur höchst ungenau aus den experimentellen Isothermen ableiten läßt.

Die in Tab. 2 enthaltenen $\varkappa$-Werte vertragen sich dagegen ausgezeichnet mit den Ergebnissen der rein thermodynamischen Auswertung (Tab 1), deren schon früher versuchte Interpretation dadurch wesentlich gestützt wird. Um diese Interpretation hervorzuheben, haben wir daher in Tab. 1 in der letzten Spalte noch die relative Oberflächenbedeckung $n/\varkappa$ angegeben.

C. Vergleich der Formeln von BET und der Formeln II und IV von Hüttig[9])

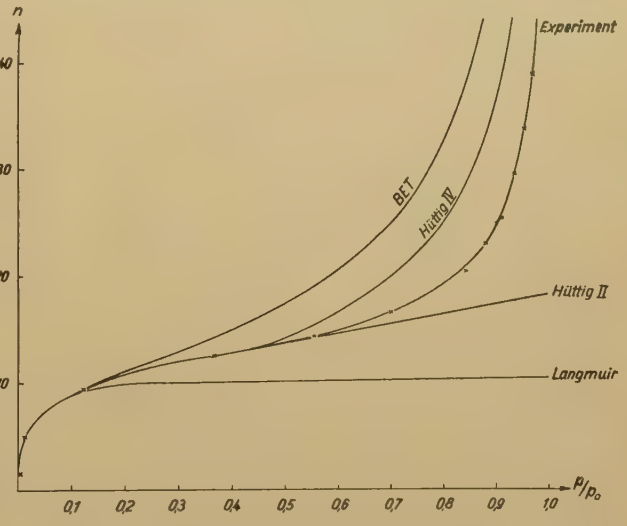


Abb. 1 Vergleich der experimentellen Kurve für $BaSO_4/H_2O$ mit verschiedenen theoretischen Darstellungen

In der Abb. 1 sind die nach den Formeln von BET und Hüttig für das System $BaSO_4/H_2O$ bei 0° C berechneten Isothermen zusammen mit der experimentellen Kurve eingezeichnet. Die zur Berechnung verwendeten Werte für K_1 und $\varkappa$ sind in der Tab. 2 angegeben. Man sieht, daß das Experiment im vorliegenden Fall durch die BET-Formel bis $p/p_0 = 0{,}2$, durch Hüttigs-Vermittlungsformel IV bis $p/p_0 = 0{,}4$ und durch Hüttig II bis $p/p_0 = 0{,}6$ approximiert wird. Die Formel II von Hüttig erweist sich also als am besten geeignet,

[8]) Eucken, A., Lehrbuch der Chemischen Physik II., 2 (Leipzig 1949).

[9]) Vgl. Mitteilung I. Kolloid-Z. 119, 69 (1950).

das Experiment zu beschreiben. Sie hat jedoch den prinzipiellen Nachteil, daß sie bei p/p_0 einen endlichen Wert ($2\varkappa$) erreicht und nicht asymptotisch gegen ∞ strebt. Diesen grundsätzlichen Fehler vermeidet die Formel IV von Hüttig, allerdings auf Kosten einer Verkleinerung des möglichen Anwendungsbereiches. Zusammenfassend kann man sagen, daß die Formel IV von Hüttig (Vermittlungsisotherme) die experimentelle Kurve dem Typ nach am besten reproduziert, daß zur praktischen Auswertung die Formel II von Hüttig am geeignetsten scheint, und daß die BET-Formel, wenigstens im vorliegenden Fall, nicht sehr leistungsfähig ist. Die Werte, die sich für $\varkappa$ und K_1 ergeben, sind dagegen, wie Tab. 2 zeigt, bei BET und Hüttig ziemlich gleich.

Zusammenfassung

Es wurden bei verschiedenen Temperaturen Adsorptions-Isothermen des Systems $BaSO_4/H_2O$ beobachtet, wobei die in der Mitteilung II beschriebenen störenden Einflüsse als weitgehend ausgeschaltet angenommen werden können. Die daraus berechneten differentiellen Adsorptionswärmen werden bei geringer Oberflächenbedeckung mit etwa 14400 cal ermittelt und streben mit steigender Adsorption asymptotisch gegen die Verdampfungswärme des Wassers. In der Abb. 1 wird für die Gleichungen von Langmuir, BET und Hüttig, sowie für die von Hüttig vorgeschlagene Vermittlung zwischen den beiden letzteren Gleichungen die Anpassung an das Experiment graphisch dargestellt.

Aus dem Institut für Physik der Technischen Hochschule Graz, Österreich

Zur Theorie der Adsorption IV*)

Kritische Darstellung der neueren Adsorptionstheorien

Von O. Theimer

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 30. September 1950)

Soweit sich die vorhergehenden Mitteilungen mit der theoretischen Ableitung von Adsorptionsisothermen beschäftigten, wurde nur Langmuirs Theorie und ihre Ergänzung durch die Mehrschichtenbildung ausführlich behandelt. Die dabei erzielte ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment würde jedoch ein falsches Bild von dem Wert der zu Grunde liegenden Modellvorstellungen vermitteln, wenn man nicht zeigte, daß auch andere Methoden ähnliche Erfolge aufweisen. Das soll nun in der vorliegenden Mitteilung erfolgen.

Sofern sich neuere Adsorptionstheorien überhaupt auf Modellvorstellungen stützen, erweitern sie die bisher besprochenen Mehrschichtentheorien nach zwei Richtungen. Entweder durch Berücksichtigung der Inhomogenität der Oberfläche oder durch Beachtung der „horizontalen", durch zwischenmolekulare Kräfte bedingten Wechselwirkungen innerhalb der einzelnen Schichten oder dadurch, daß beide Umstände gleichzeitig in Betracht gezogen werden.

„Horizontale" Wechselwirkungen werden in der Schwarmtheorie von Theimer[1]) berücksichtigt, wobei zwischen „horizontalen" und „vertikalen" (Mehrschichtenbildung) Wechselwirkungen kein grundsätzlicher Unterschied gemacht wird. Die Theorie gründet sich im Extremfall auf die Vorstellung, daß die lokalisierten Zentren so weit voneinander entfernt sind, daß bei adsorbierten Molekülpaaren nur ein Molekül im Attraktionsbereich eines Oberflächenzentrums ist, während das andere im wesentlichen nur durch das benachbarte Molekül festgehalten wird, auch dann, wenn es nicht „über", sondern „neben" diesem Molekül liegt. Dieses natürlich idealisierte und vereinfachte Modell hat folgende Vorteile: Während bei den Mehrschichtenmodellen die Moleküle der höheren Schichten immer nur senkrecht über einem darunterliegenden Molekül sein können, so daß die gesamten Moleküle in Form von senkrechten Molekülketten angeordnet sind, kann man nun auch Ketten adsorbierter Moleküle in Betracht ziehen, die von einem Attraktionszentrum ausgehend und zwischen den lose angeordneten Zentren verlaufend zum Teil parallel zur Oberfläche liegen. Die Ausbildung solcher Ketten läßt sich formelmäßig genau so wie die Bildung mehrerer Schichten dadurch behandeln, daß man eine zweite Affinitätskonstante K einführt. Diese Konstante K ist im Idealfall genügend loser Zentrenanordnung

*) Die vorangehenden Mitteilungen sind enthalten in Kolloid-Z. **119**, 69, 157 (1950); **121**, 50 (1951).

[1]) Theimer, O., im Druck.

genau so wie bei Hüttig nur vom Adsorbenden abhängig. Je näher allerdings die Zentren beisammen liegen, bzw. je mehr sich adsorbierte Molekülpaare im Bereich zweier Zentren befinden, desto größer wird K und desto mehr hängt es sowohl vom Adsorbend als auch vom Adsorbens ab. Der einfache Ansatz von Hüttig oder BET erhält dann in steigendem Maße den Charakter eines Näherungsansatzes. Was die Verdampfungsbedingung anbelangt, so ist es klar, daß bei kleinen Drucken und geringer Oberflächenbedeckung die Ketten größtenteils parallel zur Oberfläche liegen und daher die Hüttigsche Desorptionsbedingung ($\gamma = 0$) zuständig ist. Je mehr sich aber bei stärkerer Adsorption die von den einzelnen Zentren ausgehenden Ketten verknäueln, gegenseitig berühren und überdecken und unter Ausbildung von dreidimensionalen „Schwärmen" senkrecht nach oben wachsen, desto mehr wird γ bis zur BET-Bedingung $\gamma = 1$ anwachsen. Die mit steigendem Druck abnehmende Verdampfungsneigung wird jedoch in der Schwarmtheorie nicht durch ein druckabhängiges γ, sondern durch druckabhängige Affinitätskonstanten K_1 und K beschrieben, während γ stets Null bleibt. Auf diese Weise erhält man eine relativ einfache Formel, die den Isothermenverlauf qualitativ bis zur Kondensation und quantitativ meist bis zu relativen Drucken $p/p_0 \approx 0{,}8$ richtig wiedergibt:

$$n = \frac{\varkappa K_1 p}{1-(Kp)^s+Kp} \cdot \frac{1-(Kp)^s+Kp}{1-(Kp)^s} \cdot \quad (1)$$

s ist ein zusätzlicher Parameter, der die Struktur der adsorbierten Phase charakterisiert. Er nimmt praktisch Werte zwischen 1 und 12 an und ist um so kleiner, je stärker Vernetzung und gegenseitige Überlagerung der adsorbierten Molekülketten bzw. je kompakter die einzelnen Schwärme sind.

E. Cremer[2]) berücksichtigt die Inhomogenität der Oberfläche und die zwischenmolekularen Kräfte dadurch, daß sie die für lokalisierte inhomogene Adsorption ohne Wechselwirkung zuständige Formel mit dem Hüttigschen Faktor $(1+Kp)$ multipliziert

$$n = (1+Kp) \sum_i \frac{\varkappa_i K_i p}{1+K_i p} \cdot \quad (2)$$

Hier bedeuten $\varkappa_i$ und K_i die Zahl und Affinität der Zentren der i-ten Sorte.

Formel (2) hat den Schönheitsfehler, daß sie mit den K_i und $\varkappa_i$ eine Unzahl von Stoffkonstanten enthält. Man kann diese Zahl reduzieren, wenn man die Affinitäten K_i kontinuierlich über die Zentren verteilt denkt, wenn man die $\varkappa_i$ als Funktionen der K_i darstellt (dazu genügen i. a. 2 Parameter) und wenn man die Summe in (2) durch ein Integral ersetzt.

Die Formel von Cremer ist nur dann von Interesse, wenn Hüttigs Formel II (erste Mitteilung dieser Serie) bei kleinen Drucken nicht ausreicht, das Experiment im Rahmen der Meßgenauigkeit zu reproduzieren. Genügt Hüttigs Formel, dann liefert die Auswertung von Formel (2) eine homogene Oberfläche, ohne daß dies jedoch als strenger Beweis für die Homogenität aufgefaßt werden dürfte. Im Gegenteil. Nach Halsey[3]) ist die Gültigkeit von Langmuirs oder Hüttigs Isotherme bei tiefen Drucken ein Zeichen von besonders krasser Inhomogenität.

Das hat folgenden Grund. Halsey nimmt an, daß eine Oberfläche im allgemeinen verschiedenartige Attraktionszentren enthält, deren Affinität zum Adsorbens jedoch nur so wenig schwankt, daß man sich die Adsorptionsenergie quasi kontinuierlich über die Zentren verteilt denken kann. Das ist zumindest für die überwiegende Anzahl mäßig aktiver Zentren erlaubt, während für die selteneren, hochaktiven Zentren die kontinuierliche Verteilung keine vernünftige Näherung mehr darstellt.

Der Adsorptionsmechanismus an den hochaktiven Zentren mit diskontinuierlicher Energieverteilung ist nun von dem Mechanismus an den schwachen Zentren mit kontinuierlicher Affinitätsverteilung ziemlich verschieden. Denn die wenigen hochaktiven Zentren werden im allgemeinen so weit voneinander entfernt sein, daß die schon bei kleinen Drucken gleichzeitig an ihnen adsorbierten Moleküle sich gegenseitig nicht beeinflussen, da sie außerhalb des Bereiches der von ihnen ausgehenden zwischenmolekularen Kräfte liegen. Man wird daher bei geringen Drucken die Cremersche Isotherme (2) erhalten oder, falls nur eine Sorte besonders starker Zentren vorhanden ist, die Hüttigsche bzw. Langmuirsche Isotherme. Letztere kann also, wenn man will, als das Anzeichen einer besonders ausgeprägten Inhomogenität aufgefaßt werden.

Bei den schwachen, energetisch kontinuierlich verteilten Zentren werden dagegen

[2]) Cremer, E., private Mitteilung.

[3]) Halsey, G., Journ. Chem. Phys. **16**, 931 (1948).

ähnlich aktive Zentren vielfach unmittelbar nebeneinander liegen, so daß gleichseitig adsorbierte Moleküle zum Teil benachbart sind und aufeinander Kräfte ausüben, die bei Gasen unterhalb der kritischen Temperatur zur zweidimensionalen Kondensation führen können. Auf den Oberflächengebieten mit kontinuierlicher Affinitätsverteilung besteht demzufolge der Adsorptionsmechanismus in einer stufenweisen, zweidimensionalen Kondensation. Dabei wird die Oberfläche allmählich, beginnend mit den Gebieten starker Affinität bedeckt. Die adsorbierten Moleküle liegen aber praktisch niemals lose angeordnet auf der Oberfläche verstreut, sondern bilden immer kondensierte, zweidimensionale Pfützen und mehr oder weniger zusammenhängende Schichten, je nach der räumlichen Verteilung der Affinität auf der Oberfläche. Auf diesen kompakten Schichten als Unterlage setzt auch die Mehrschichtenbildung ein. Insgesamt hat Halseys Theorie von der inhomogenen, kooperativen Adsorption eine große Ähnlichkeit mit der Schwarmtheorie von Theimer. Beide Theorien fordern eine ziemlich lose Verteilung der starken Zentren, zwischen denen sich ziemlich schwach adsorbierende Oberflächengebiete befinden sollen. Die Adsorption auf diesen Zwischengebieten erfolgt unter entscheidender Mithilfe der Kohäsionskräfte des Adsorbenden. Bei der Schwarmtheorie wirken die an den starken Zentren adsorbierten Moleküle sozusagen als Keime für die zweidimensionale Kondensation.

Halsey gibt einige Formeln an, die den eben beschriebenen Mechanismus der Stufenkondensation erfassen könnten. Wir wollen uns jedoch damit begnügen, eine halbempirische Näherungsformel zu notieren und zu prüfen, die nach Halsey sehr gut geeignet ist, Isothermen zu beschreiben:

$$p/p_0 = e^{n^{\frac{A}{x}}} \qquad (3)$$

(3) ist identisch mit der allgemeinen thermodynamischen Beziehung $\log p = -\frac{\Delta\mu}{RT}$ und interpretiert die Annahme, daß $\Delta\mu$ verkehrt proportional n^x ist. Der Grund für die starke Abnahme von $\Delta\mu$ mit steigender Adsorption kann einerseits in der Inhomogenität der Oberfläche, andererseits in der Ausbildung mehrerer Schichten gelegen sein. Die Gültigkeit von (3) verlangt daher, daß die Affinitätsverteilung auf der Oberfläche und und das chemische Potential in den höheren Schichten als Funktion von n dem gleichen Gesetz gehorchen. Es ist erstaunlich, daß ein derart einfaches Verhalten tatsächlich beobachtet wird, doch muß man dabei bedenken, daß nur selten experimentelle Isothermen zur Verfügung stehen, die im ganzen Druckbereich von $p = 0$ bis $p = p_0$ ausreichend genau sind, um die Gültigkeit von (3) zu bestätigen.

Mit Halseys Formel (3) hat eine von Harkins und Jura (4) aufgestellte Isothermenformel große Ähnlichkeit

$$p/p_0 = l^{\frac{B-A}{n^2}} \qquad (4)$$

Diese Formel wurde nach den Prinzipien der Thermodynamik aus einer zweidimensionalen Zustandsgleichung abgeleitet, deren Gültigkeit für monomolekulare, an Flüssigkeitsoberflächen adsorbierte Schichten experimentell ermittelt wurde. Es scheint jedoch nicht ratsam, aus der Art der Herleitung modellmäßige Schlüsse auf eine Flüssigkeits-ähnliche Oberflächenstruktur der Festkörper zu ziehen, umso mehr als Halsey (3) die Beziehungen der Formel (4) zur Stufenkondensation und Livingston[5]) die Beziehungen dieser Formel zur BET-Isotherme aufgezeigt hat.

Die eben diskutierten Isothermen sind für den schon vorher ausführlich behandelten Fall der Adsorption von Wasserdampf

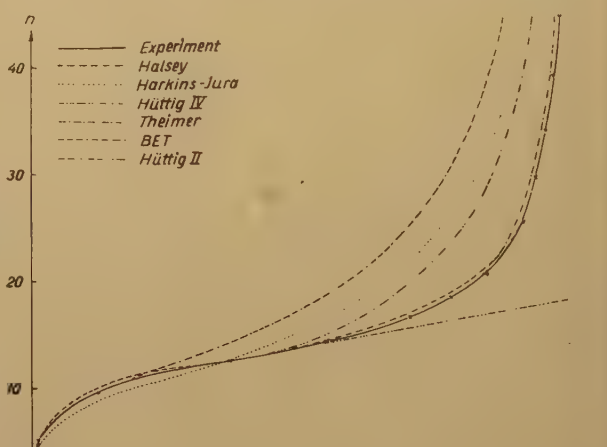


Abb. 1 Isothermen für die Adsorption von Wasser an $BaSO_4$ bei 0° C. (Alle Isothermen sind von n = 0 bis n = 44 gesondert eingezeichnet, soweit sie sich nicht mit der experimentellen Kurve decken.)

[4]) Harkins, D. and G. Jura, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1306 (1944).

[5]) Livingston, H. K., J. Chem. Phys. **15**, 617 (1947).

an $BaSO_4$ in Abb. 1 dargestellt. Es wurden zum Vergleich auch die Isothermen von Hüttig und BET noch einmal mit eingezeichnet. Die Isotherme von Cremer wurde nicht mit aufgenommen, da sie in dem hier untersuchten Fall höchstens im Bereich sehr geringer Drucke von Interesse wäre, für den kein ausreichendes experimentelles Material vorhanden ist.

Aus Abb. 1 erkennt man, daß im vorliegenden Fall die Isothermen von Halsey und Theimer das Experiment am besten wiedergeben, und daß die Formeln von BET und vor allem von Harkins-Jura ziemlich versagen. Eine Mittelstellung nehmen Hüttigs Formeln ein. Die Leistungsfähigkeit von Halseys Isothermen-Formel ist besonders wegen ihrer ungemein einfachen Form bewundernswert. Dieser Vorzug wird aber dadurch etwas kompensiert, daß Halseys Parameter A und $\varkappa$ keine ganz durchsichtige physikalische Bedeutung haben. (Über $\varkappa$ wurde schon gesprochen; die Größe der adsorbierenden Oberfläche ist zusammen mit einer anderen Systemkonstanten in dem Parameter A verborgen). Das gleiche gilt von der Harkins-Jura-Isotherme. Bei den vier anderen Formeln wird dagegen die Anschaulichkeit der Parameter durch eine ziemlich komplizierte Gestalt der Funktionen erkauft. Zur praktischen Bestimmung der Oberfläche des Adsorbens dürfte die Formel II von Hüttig am besten geeignet sein.

Zusammenfassung

Es werden die Adsorptions-Theorien von O. Theimer, E. Cremer, G. Halsey, D. Harkins und G. Jura, BET und Hüttig kritisch besprochen und ihre Anpassung an die experimentellen Beobachtungen graphisch dargestellt.

Aus dem Kolloid-Laboratorium des Hygienischen Instituts der Hansestadt Hamburg
(Direktor: Prof. Dr. Dr. H. Harmsen)

Die Benetzbarkeit und einige Methoden zu ihrer Messung

Von K. Schultze

(Eingegangen am 30. Oktober 1950)

Devaux (1) berichtet in seinen Untersuchungen über dünne Lamellen und ihre physikalischen Eigenschaften, daß es ihm gelungen ist, von Fettkörpern, Wachsen, Paraffinen und Naphtalin durch Aufgießen auf kochendes Wasser und Abkühlen Lamellen und Platten herzustellen, die auf der Wasserseite benetzbar sind, während sie auf der Luftseite — wie gewöhnlich — unbenetzbar sind. A. Pockels (2) wiederholte diese Versuche mit Talg, Trimyristin, Paraffin, Wachs, Kolophonium, Schellack, Stearinsäure und Palmitinsäure und konnte Devauxs Beobachtungen in den meisten Fällen bestätigen: „Nur Paraffin war auf beiden Seiten unbenetzbar." Die Autorin fügt einige Bemerkungen über das andersartige Aussehen der benetzbaren Seite der erhaltenen Platten hinzu, betont dann noch, daß oft eine längere Berührung mit kaltem Wasser, bzw. mit Luft genüge, um die Benetzbarkeit einer Oberfläche umzukehren.

Bei beiden Autoren folgen dann Angaben über die Benetzbarkeit, wie: „Das Wasser läuft über die obere Fläche hinweg, ohne daß es adhäriert wird, an der unteren Fläche dagegen hängt es sich an, teils in Tropfen, teils selbst in zusammenhängenden Häutchen" (Devaux 1932); „Unbenetzbar, wenn auch die Tropfen nicht so leicht beweglich wie auf O" (O = Luftseite); „Unbenetzt bis auf einige Stellen", „weniger benetzbar" usw. (Pockels 1933).

Man erkennt aus diesen ungewissen Angaben, daß es nützlich sein kann, eine einfache Methode zur Bestimmung der Benetzbarkeit zu haben, die Zahlenangaben zu machen gestattet. Zwar dienen bisher zu diesem Zweck hauptsächlich die Bestimmungen des Randwinkels, den z. B. ein aufgesetzter Tropfen mit der zu untersuchenden Fläche bildet, aber schon daraus, daß die beiden Autoren sie nicht benutzt haben, läßt sich erkennen, daß man sich von ihnen nicht immer einen Erfolg verspricht; auch kann man nicht sagen, daß die Randwinkelmethoden besonders handlich sind.

Herstellung leicht benetzbaren Paraffins

Man kann in der Tat Paraffine auf einfache Weise dadurch gut benetzbar machen, daß man sie in geschmolzenem Zustande auf Wasser gießt. Ist das Wasser kalt, so er-

starrt die noch in Bewegung befindliche Schmelze zu kugeligen Gebilden, die eine glanzlose Oberfläche zeigen und Wasser annehmen. Gießt man — nicht überhitztes — Paraffin auf ausgekochtes, warmes Wasser, so erhält man nach dem Erstarren ebene Platten, die auf der Wasserseite gut benetzbar sind. Besonders wirkungsvoll ist die Methode von Devaux, das Paraffin mit dem Wasser zusammen zu kochen und dann erstarren zu lassen. Hier wurde aber die vorige Methode bevorzugt, weil auf diese Weise die gegensätzliche Benetzbarkeit der Luft- und der Wasserseite am gleichen Stück gemessen werden konnte.

Manche Paraffine, z. B. die „für histologische Untersuchungen" mit Schmelzpunkt 55—56° (Nr. 1) und 56—58° (Nr. 4) (Fa. E. Merck) waren nach dieser Behandlung auf der ganzen Wasserseite einheitlich „naß", das anhaftende Wasser lief nicht mehr wie sonst fort, Absaugen mit Filtrierpapier entfernte nur überschüssiges Wasser, die Feuchtigkeit blieb erhalten; jeder neu aufgesetzte Wassertropfen zerfloß auf dieser feuchten, wie auf der angetrockneten Oberfläche oder bildete ganz flache Tropfen. Hierbei wurde zur Trocknung ein kalter Luftstrom verwendet. Die Wasserseiten hatten ein mattes, opakes Aussehen mit makroskopisch kaum sichtbarer Körnung. Der Unterschied der Wasserseite zur Luftseite war nach dem Trocknen im Aussehen keineswegs immer so groß, daß ein Bezeichnen überflüssig gewesen wäre. — Ein weiteres leicht gelbliches Paraffin (Nr. 2) vom Erstarrungspunkt 50°, das sich etwas schmierig anfühlte, gab trotz dieser Beschaffenheit eine gut benetzbare Wasserseite. Ebenso benetzte die Wasserseite eines anderen Paraffins (Nr. 3), auf dessen Oberfläche zahllose kantige Kristallsäulchen mit dem Mikroskop zu erkennen waren, während an der Luftseite die Kanten und auch die Kristalle untereinander rundlich verschmolzen waren. — Die Luftseiten blieben zunächst „unbenetzbar", aber — worin A. Pockels beizustimmen ist, — nicht unter allen Umständen; ebenso verschlechterte sich die Benetzbarkeit der Wasserseiten. Pockels spricht sogar von einer „Umkehrbarkeit der Benetzbarkeiten".

Einige Methoden zur Messung der Benetzbarkeit

Diese hier beschriebenen Methoden beruhen auf dem Grundvorgang, daß ein Wassertropfen reproduzierbarer Größe an eine auf Benetzbarkeit zu untersuchende Oberfläche, z. B. eine Paraffinoberfläche, bei Berührung einen der Benetzbarkeit entsprechenden Tropfenanteil abgibt. Dieser Vorgang wird zur Messung an stets anderen Stellen der Oberfläche so oft wiederholt, bis ein bestimmtes Gesamtvolumen an die Oberfläche abgegeben ist. Die Anzahl der Berührungen, bzw. der abgesetzten Tröpfchen ist charakteristisch für die Benetzbarkeit der untersuchten Oberfläche. Gleichzeitig ist — als zweite Methode — auch der Gewichtsverlust des Tropfens bei jeder Berührung charakteristisch und damit das Gewicht des Tröpfchens, das z. B. als Gewichtsverlust bestimmbar ist. Die Zahl der Tröpfchen und ihr Gewicht stehen in umgekehrtem Verhältnis zueinander. Schließlich fand sich noch eine weitere Methode mit dem Grundvorgang verknüpft, nämlich die Messung der Kapillaradhäsion, also der Kraft in mg ausgedrückt, die nötig ist, um den Tropfen, wenn er die Oberfläche benetzte, wieder von ihr abzuziehen.

Ausführung der Messungen

Bekanntlich benutzt man seit längerem die Torsionswaage zur Bestimmung der Oberflächenspannung. Am freien Arm der Waage hängt zu diesem Zweck ein Platinring, meist in der auch hier sehr geeigneten Form eines Steigbügels. Der eigentliche Ring ist abgeflacht, um glatt auf der Flüssigkeitsoberfläche zu liegen, und hat einen Innendurchmesser von 3 mm und einen Außendurchmesser von 4 mm, er ist selbstverständlich ganz präzis ausgeführt.

Für die neue Methode wird der Ring zunächst schwach ausgeglüht, an den Waagebalken gehängt, sein Gewicht notiert und die Arretierung eingeschaltet, so daß die genaue Gleichgewichtslage erhalten bleibt. Dann hebt man ein mit reinem Wasser gefülltes, unter dem Ring auf das Tischchen gestelltes Uhrglas mit der Transportschraube so hoch, daß der Ring eintaucht, aber nur so weit, daß das Niveau den flachen Ring gerade eben überschwemmt. Dann dreht man den Waagehebel um 40 bis 50 mg höher, um zu verhindern, daß das Wasser beim Lösen der Arretierung den Ring bis über den Steigbügel in sich hineinzieht. Nun wird die Arretierung gelöst und der Waagehebel vorsichtig weitergedreht, bis der Ring von der Wasseroberfläche abgezogen wird.

Die Torsionswaage von Hartmann und Braun verfügt über zwei Gewichtsbereiche von je 500 mg. Da ja der Ring ein Eigengewicht hat, so ist es praktisch, den Waagebalken von vornherein durch Zusatzgewichte, z. B. kurze Drahtstückchen so stark zu belasten, daß man sogleich in den oberen Bereich hineinkommt. Um einen möglichst großen Milligrammbereich zur Verfügung zu haben, wählt man die Zusatzgewichte sorgfältig so, daß der obere Meßbereich gerade eben durch nur wenige Milligramme, z. B. 10 bis 20 mg in Anspruch genommen wird. Es stehen dann nahezu 500 mg zur Verfügung, was, wie wir unten sehen werden, zu besonderen Messungen dienlich ist.

Ist nun der Ring z. B. bei 148 mg abgezogen, so dient dieser Wert zunächst als Kontrolle, ob das destillierte Wasser keine oberflächenaktiven Stoffe (3) enthält, die den anhängenden Tropfen verkleinern würden. Zu Beginn einer jeden Messung wird man daher zweckmäßig den Ring noch einmal abnehmen, den Tropfen vorsichtig abschleudern, den Ring noch einmal ausglühen, ihn dann wieder an den Waagebalken hängen und die Messung wiederholen. Zeigt sich jetzt ein höherer Wert, z. B. 151 mg, so war das Wasser nicht völlig rein. Man wiederholt diese Maßnahme, mit der man oberflächenaktive Stoffe entfernt, so lange, bis der Wert konstant geworden

ist. Man entgeht diesem Hindernis am leichtesten dadurch, daß man bei der Füllung des Uhrglases mit Wasser dieses brausend und mehreremals überlaufend füllt.

Hat man den Ring beim Reinwasserwert abgezogen, so entfernt man sogleich das Uhrglas, wägt den Tropfen, der z. B. bei 29 mg im Gleichgewicht steht, also ein Gewicht von 29—22 (Ringgewicht) = 7 mg hat, stellt dann geschwind an die Stelle des Uhrglases auf das gesenkte Tischchen die zu prüfende Paraffinscheibe, die man hebt, bis der im Gleichgewicht schwebende Wassertropfen dem Paraffin aufsitzt. Dann zieht man sogleich mit dem Waagehebel den Ring ab. Dabei bleibt auf dem Paraffin ein mehr oder weniger großes Tröpfchen stehen. Man notiert die Milligrammzahl, bei der das Abreißen erfolgte, verschiebt die Paraffinplatte ein wenig, senkt den Ring erneut, zieht wiederum sogleich ab, notiert wiederum die Miligrammzahl, verschiebt die Paraffinplatte und senkt den Ring erneut. Dieses Verfahren setzt man immer weiter fort, bis schließlich der Tropfen am Platinring durch die fortgesetzte Tröpfchenabgabe an die Paraffinplatte verbraucht ist und der Ring selbst plötzlich leer ist, was meist durch die Abgabe eines sehr großen Tröpfchens an die Platte angekündigt wird. Mitunter zieht sich der Tropfen bei dem vorletzten Male an der einen Ringseite etwas am Bügel aufwärts und setzt sich dann doch noch beim letzten Mal richtig auf die Scheibe.

Nach jedem erneuten Aufsetzen des Ringes kann man den Hebel für die nächste Messung ohne Gefahr mit erheblicher Geschwindigkeit bis etwa 10 mg unter den zu erwartenden Wert hinaufdrehen. Ist eine Messung doch zu schnell geschehen, so kann man sie bei sofortigem Zurücksetzen des Ringes auf die Platte wiederholen. Immerhin muß man berücksichtigen, daß die Verdunstung insbesondere der kleineren Tröpfchen recht groß ist; man muß also auch schnell arbeiten. Wichtig ist, daß die Gleichgewichtsstellung des Waagebalkens während der Messung kontrolliert wird und das Tischchen mit dem Paraffin nachgestellt wird.

Die Paraffinoberflächen waren für die hier ausgeführten Messungen selbstverständlich nicht so ideal glatt wie eine Flüssigkeitsoberfläche; das zeigte schon oben Paraffin Nr. 3. Auch die anderen Paraffine hatten keine ideale Oberfläche; sie waren stellenweise leicht wellig, außerdem fanden sich auf ihr unter der Lupe sichtbar feine körnchenartige Erhebungen. Wenn man bei der Herstellung der Wasserseiten die Temperatur des Wassers oder die des Paraffins zu hoch nimmt, so bilden sich gelegentlich Wasserdampfblasen, die die Paraffinfläche rauhen. Trotz dieser Unebenheiten schwanken die Adhäsionswerte nur hin und wieder etwas stärker. Das liegt wohl daran, daß der Ring mit seiner planen Fläche gar nicht mit der Paraffinoberfläche in Berührung kommt und nur der Wassertropfen das Paraffin berührt, was manche Unebenheit ausgleicht. Schließlich werden für jede einzelne Berührung auch nur sehr kleine Oberflächenbezirke in Anspruch genommen und durch die fortgesetzte Verschiebung örtliche Zufälligkeiten ausgeglichen. Bei dem zweiten Meßteil werden die Unebenheiten eine größere Rolle spielen, ohne aber den Sinn der Messungen zu beeinflussen. — Immerhin würden sich besser ausgeglichene Werte ergeben haben, wenn für das Abziehen des Hebels ein Motor zur Verfügung gestanden hätte, wie er für Tensiometer bereits seit längerem im Gebrauch ist.

Ergebnisse

Da zu jeder Untersuchungsreihe Tropfen gleicher Größe mit dem Ring aus dem Uhrglas entnommen wurden, so war in dem Augenblick, in dem der Ring leer wurde, auf jeder Paraffinoberfläche die gleiche Flüssigkeitsmenge zurückgeblieben. Jedes Paraffin hält bei der einzelnen Messung so viel Wasser aus dem Uhrglastropfen als Tröpfchen fest, als seiner Benetzbarkeit entspricht. Die Tröpfchengröße innerhalb einer Meßreihe ist praktisch die gleiche, und daher eignet sich, wie bereits zu Anfang gesagt, die Anzahl der Berührungen, die nötig sind, um den Tropfen aufzuteilen, gut als Maß der Benetzbarkeit, denn je schwerer sich eine Oberfläche benetzen läßt, um so mehr Aufteilungen des Tropfens sind erforderlich und umgekehrt. Die Tropfenaufteilung kann also unter der Bezeichnung: „Berührungszahl" als Maß der Benetzbarkeit verwendet werden.

In den Tab. 1 und 2 sind die Ergebnisse mit den Paraffinen Nr. 1 und 4 eingetragen, und zwar sind es die an der Waage abgelesenen Milligrammzahlen, die sich jedesmal beim Abziehen des Ringes ergaben. Die Zahlenreihe links neben diesen Werten zählt die Anzahl der gemessenen Werte und gibt damit zugleich die Tröpfchenzahl oder — was das gleiche ist — die Berührungszahl, die „B. Zahl", in die der Tropfen des Ringes unterteilt wurde. Über den Milligrammwerten steht die besondere Art der Behandlung des Paraffins: „Luftseite" und „Wasserseite" ist aus den obigen Ausführungen verständlich; „flambiert" bedeutet, daß die Paraffinoberfläche mit einer Gasflamme bis zum Aufschmelzen bestrichen wurde, also danach aus dem Schmelzfluß erstarrte, und zwar wurden in der Regel Luftseiten, die an sich niedrige Werte aufzuweisen hatten, flambiert. „Gelatine" besagt, daß die Wasserseite durch die unten beschriebene Behandlung mit Gelatine ihrer ausgezeichneten Benetzbarkeit beraubt wurde, und gibt den nach dieser Beraubung erzielten Wert.

Außer den 4 Paraffinen sind noch 19 Ozokerite, Ceresine, Hartwachse und Carnaubawachse*) untersucht worden, deren Oberflächen in Petrischalen zum Erstarren gebracht wurden. Die Ergebnisse dieser Handelsprodukte sind ähnlich geformt; die Zahlen befinden sich in Tab. 4.

In Tab. Nr. 3 sind die B-Zahlen aller untersuchten Stoffe vereinigt, und zwar schließen sich an die in der 2. Spalte links stehenden B-Zahlen nach rechts zunächst die ausgewählten 4 Paraffine in ihren verschiedenen Zuständen und dann die Handelsozokerite, -ceresine usw. an. In der 1. Spalte, links von den B-Zahlen, ist noch das durchschnittliche Gewicht der Tröpfchen verzeichnet, wie es sich mit Hilfe gelegentlicher Zwischenwägungen nach 5,10 oder 20 Berührungen errechnen ließ.

Der außerordentliche Unterschied zwischen den B-Zahlen der Luft- und der Wasserseiten ist überall sofort deutlich zu erkennen.

Tabelle 1

Paraffin Nr. 1

B-Zahl	Orig. Pack. rauhe Unterseite	Orig. Pack. flamb.	Schnittfläche	Luftseite	Luftseite flamb.	Wasserseite
1	140	131	132	140	128	185
2	141	128	128	131	122	207
3	140	126	126	139	131	
4	139	123	127	136	126	
5	138	126	126	145	126	
6	138	125	131	143	128	
7	139	126	129	142	126	
8	141	128	124	145	127	
9	143	132	133	151	125	
10	149	126	137	146	131	
11	141	133	133	145	128	
12	140	126	143	150	132	
13	142	127		142	131	
14	151	132		151	130	
15	148	128		152	135	
16	141	132		145	132	
17	148	131		152	132	
18	142	135		142	132	
19	154	136		161	128	
20	160	137		156	131	
21	155	140		157	137	
22	159	144		158	130	
23	146	140			140	
24	154	147			139	
25		144			141	
26		144			141	
27		147			145	
28		152			145	
29		148			139	
30		150			133	
31		155			140	
32		167			141	
33					141	
34					143	
35					149	
36					153	
37					156	
38					157	
	105	212	185	224	229	290
		212	135	117	235	177
		173			248	
					256	
					170	

Tabelle 2

Paraffin Nr. 4

B-Zahl	Luftseite	Luftseite flamb.	Wasserseite	Wasserseite Gelatine
1	130	120	170	129
2	126	120	184	126
3	128	122	211	125
4	135	122		126
5	126	123		127
6	127	135		120
7	130	143		128
8	129	130		125
9	129	124		130
10	131	132		134
11	135	131		143
12	136	134		140
13	137	136		145
14	136	137		145
15	136	141		149
16	139	139		145
17	135	141		149
18	133	144		150
19	135	144		152
20	138	147		156
21	142	150		153
22	138	156		153
23	138	158		153
24	143	155		155
25	149	154		150
26	147	152		156
27	147	155		158
28	150	154		159
29	150	153		162
30	150	157		159
31	147	156		150
32	148	158		160
33	152	155		157
34	154	156		152
35		157		156
36		157		153
37		155		147
38		164		152
39		171		162
	205	188		240
	224	189	340	245
	227	181	268	220
	231	194	148	
	241	usw.		
	120	201		
		usw.		

Bei den Luftseiten mußte bis zu 40 mal ein Tröpfchen abgegeben werden, während bei den Wasserseiten nur 2 bis 4 nötig waren, ehe das Wasser des Ringtropfens bis zur Leere des Ringes verbraucht war. Die Milligrammzahlen der Wasserseite zeigen sowohl einen sehr viel höheren Beginn als die der Luftseite, als auch ein sehr viel schnelleres Ansteigen. Die Kurvenformen der beiden Seiten haben daher eine völlig verschiedene

Tabelle 3

Tröpfchen-gewicht mg	B-Zahl	Paraffine	Handelsprodukte
	41	P4 flamb.	
	40	P2; P2 flamb.	
	39	P4 Wassers. Gelat.	
0,088	38	P3 Wassers. Gelat.	
	37		
	36		
	35	P4	
	34		Ozokerit (1)
0,11	33	P3 Wassers. Gelat.	Ozokerit (3)
0,11 0,12	32	P1 flamb.	Hartwachs (12); Ozokerit (4)
0,15	31		Ozokerit (5)
0,13	30	P3; P4; P2 flamb.	
0,13	29	P2 gewäss., Gelat. (s. 9)	Ceresin (7); Ozokerit (2)
	28		
0,12	27	P2 flamb.	
0,11	26		Hartwachs (13)
	25		Carnaubin (20)
0,12	24	P1 Originalpack.	
0,12	23	P1	Montanin (14)
0,13 0,13 0,14 0,15	22	P3	Salben-Ceres. (8); Hartwachs (10); Montanwachs (15)
0,14 0,14	21	P2; P2 flamb.	Hartwachs (11)
	20	P2	
	19	P3	
	18		
	17		
0,22 0,22	16		Ceresin (6); Carnaubawachs (18)
	15		Carnaubawachs (19)
	14	P2	
	13	P4 gewäss.	
	12	P1 Schnittfl.	
0,33 0,35	11	P2	raff. Carnaubawachs (17)
	10	P2 Wassers. Gelat.	
0,44	9	P2; P2 gewäss.	raff. Montanw. (16); Nickelblech
	8		
	7		Nickelblech
	6		Vaseline
	5		
	4	P1 Wassers. P2 Wassers.	Nibrenwachs
1,70	3	P3 Wassers. P2 gewäss.	Ozokerit (2) Wassers., Ozokerit (1) Wassers. Stearinsre; Zellophan; Mipolam; Goldfolie
2,9	2	P2 Wassers. P4 Wassers.	Kolophonium; Bakelitlack; Glas; Hartwachs (11); Wassers.
	1	P1 Wassers. P4 Wassers.	Glimmer frisch gespalten

P Index = Paraffin Luftseite
P Index Wassers. = Paraffin Wasserseite und getrocknet
P Index gewäss. = Paraffin Luftseite gewässert und getrocknet
P Index Wassers. Gelat. = Paraffin Wasserseite, getrocknet, Abzug der benetzenden Schicht mit Gelatine
P Index flamb. = Paraffin Luftseite mit Gasflamme flambiert
P Index Schnittfl. = Paraffin Schnittfläche mit dem Messer erzeugt

Tabelle 4

Angaben über die verwandten Produkte in Tab. 3

1. raff. Ozokerit, Bo/V naturgelb ca. 75/78° C
2. raff. Ozokerit, Bo/I weiß ca. 75/78° C
3. raff. Ozokerit, Bod/V naturgelb ca. 72/74° C
4. raff. Ozokerit, Bod/I weiß ca. 72/74° C
5. raff. Ozokerit, R weich natur ca. 65/70° C
6. Bohnerwachs-Ceresin 1 Anker natur
7. Bohnerwachs-Ceresin 1 Anker weiß
8. Salben-Ceresin 4810
9. Hartwachse

a) 10.—12: 1013, 1014, 1015 ca. 95/100° C
b) 13. Montanin A gebleicht
14. Montanin B gebleicht
c) raffinierte Montanwachse
15. Esmonta, 16. Esmonta A, 17. Esmonta X
d) raff. Carnaubawachs
18. Typ AAA, 19. Typ A
e) Carnaubin, 20. voll verseifbar.

Gestalt. — Die Beobachtungen von Devaux sind auf diese Weise zahlenmäßig einwandfrei belegt.

Während nun die niedrigen Werte der Wasserseite sich sofort eindeutig einstellen, lagen die Werte der Luftseiten zunächst keineswegs bei der B-Zahl 40, vielmehr lag Paraffin Nr. 1 bei 16, Nr. 2 bei 20—21, Nr. 3 bei 21—24 und Nr. 4 bei 35. Erst allmählich gelang es, ihren Oberflächenzustand so zu gestalten, daß der Wert 40 erreicht wurde. Dieses Verhalten liegt offensichtlich daran, daß jede Wasserberührung und auch schon die Luftfeuchtigkeit die schwere Benetzbarkeit des Paraffins beeinträchtigt.

Bei allen Paraffinen war die Wasserseite sogleich nach der Herstellung so gut benetzbar, daß sich der Strahl der Wasserleitung breit über die Fläche ergoß, ganz im Gegensatz zu seinem Verhalten auf der Luftseite, auf der er sich als schlängelndes, ständig den Weg änderndes Rinnsal, ohne Wasserreste zu hinterlassen, eilig davonmachte.

Die Luftseiten standen beim Eingießen des geschmolzenen Paraffins in Gefahr der Wasserberührung, wenn der Schmelzfluß nicht ganz vorsichtig aufgegossen war, denn die Tropfen sinken zumeist erst völlig unter die Wasseroberfläche, ehe sie sich an der Wasseroberfläche zu einer Schicht vereinigen. Außerdem deckte in meinen Versuchen das Paraffin die Wasseroberfläche nicht immer völlig zu, auch wurden gelegentlich Stücke aus der erstarrten Scheibe herausgeschnitten und der Rest auf dem Wasser belassen. In beiden Fällen kann die Luftfeuchtigkeit über der Wasseroberfläche sich durch Kondensation auf dem Paraffin niederschlagen. Kurze Berührung mit Wassertropfen war bereits sehr nachteilig für die Höhe der B-Zahl.

Die Trocknung der Wasserseiten wurde durch einen mehrere Stunden dauernden kalten Luftstrom bewirkt. Auffallenderweise bewirkte selbst wochenlange Aufbewahrung über konzentrierter Schwefelsäure keine Erhöhung der B-Zahl. Daraus darf man vielleicht den Schluß ziehen, daß es auch für die Luftseiten nicht die Feuchtigkeit selbst ist, die die B-Zahl herabsetzt, sondern die Veränderung, die sie in der Oberflächenstruktur des Paraffins bewirkt. Man erhält daher auch an einer auf die B-Zahl hin untersuchten, also mit Wassertröpfchenspuren übersäten Paraffinoberfläche nach der Trocknung keineswegs die gleiche Höhe der B-Zahl wie beim ersten Male. Dies erklärt auch, weswegen Fuchs (4), der mehrere Male hintereinander Wasserdampf auf Paraffin kondensierte, beobachtete, daß die Tröpfchen des Kondensates sich immer wieder auf dieselben Stellen setzten. Er glaubte, daß an diesen Stellen Verunreinigungen, wasserlösliche Verbrennungsprodukte, aus der Oberfläche herausragten. Dagegen hat v. Eichborn (5) die Wichtigkeit der „Haftspuren“ erkannt; er berichtet von ihrem Vorhandensein beim Schleppen von Wassertropfen über Paraffinoberflächen und die Beziehungen zur Randwinkel-Hysterese; ein großer Teil seiner Untersuchungen ist an Quecksilberflächen ausgeführt; auch bei diesem ist die Zustandsänderung der Oberfläche sehr deutlich.

Der Anfang der Tab. 3 mit der B-Zahl 41 grenzt zweifellos hart an echte Unbenetzbarkeit. Die genannten Stoffe ordnen sich dann in mehr oder weniger großen Abständen ein, deutlich zu gewissen Gruppen vereint und unterschieden, bis am unteren Ende der Reihe Stoffe verschiedenster Art sich häufen. Als letztes Glied erscheint frisch gespaltener Glimmer, auf dem der Tropfen völlig zerfließt und es nur eine Angelegenheit der Zeit und der Oberflächengröße ist, bis er sich völlig verteilt hat; wahrscheinlich wäre für ihn die B-Zahl 0 zutreffender; er würde damit außerhalb des B-Zahl-Bereiches liegen.

Die Häufung so verschiedener Stoffe wie Zellophan, Mipolam, Kolophonium, Bakelitlack, Goldfolie (elektrolytisch) und Nickelblech am unteren Ende der Tabelle läßt den Gedanken aufkommen, daß in diesem Bereich die Methode noch verbesserungsbe-

*) Von der Ernst Schliemanns Export-Ceresin-Fabrik, Hamburg, freundlichst zur Verfügung gestellt.

dürftig ist. Vermutlich kann man hier mit Hilfe von Ringen anderen Ausmaßes zu weiteren Differenzierungen gelangen. Es ist möglich, den Ring so zu ändern, daß der Tropfen in ihm größer wird (s. a. unten). Dadurch würde dann der Bereich der B-Zahl mehr oder weniger stark vergrößert werden. Doch würden sich alle bisher gefundenen Werte umrechnen lassen, wenn man die notwendigen Zahlenangaben macht, die hier lauten: Reinwasserwert im Uhrglas 151 mg, Ringgewicht 22,0 mg, Ringgewicht + Wassertropfen 28,9 mg, d. h. der Wassertropfen wog stets 6,9 mg: infolge eines Fehlers an der Waage sind alle Werte zu niedrig, so daß sie mit dem Faktor 1,052 zu multiplizieren sind; für Vergleiche sei auch der Faktor des Ringes, der zu 1,359 angegeben war, mitgeteilt.

Die Ergebnisse weisen 3 Teile auf; zunächst den für die Luftseiten unterhalb 150 mg beginnenden, aus zahlreichen Meßpunkten bestehenden Hauptteil, der sich bis zu dem Wert erstreckt, bei dem der Ring leer wird; dieser Teil entspricht in seinem Verlauf der weitgehend gleichbleibenden Tröpfchenabgabe, er steigt nur ganz allmählich, zum Schluß etwas stärker an, wodurch man auf das Ende der Messung vorbereitet wird. Der sich dann anschließende zweite Teil der Kurven zeichnet sich durch weniger zahlreiche, aber steil ansteigende Werte aus; in der Tabelle stehen diese Werte unter dem Strich in zumeist abgekürzter Form. Das Zustandekommen dieses zweiten Teiles ist sehr einfach: Der Ring wird, nachdem der Wert: „Ring leer" erreicht ist, in gleicher Weise weiter auf die Untersuchungsfläche gesetzt. Zwar scheint sich kein Wasser am Ring mehr zu befinden, aber das trifft nur für das Innere des Ringes zu, an der Unterseite ist noch deutlich Wasser zu erkennen. Es hält den Ring mit stark zunehmender Energie am Paraffin fest und wird während des Abziehens als Meniskusring sichtbar; der Ring dreht sich gelegentlich auf dieser Wasserschicht, bis er schließlich unter der ansteigenden Milligrammbelastung durchreißt. Beim erneuten Aufsetzen auf die immer wieder verschobene Platte steigt die Belastung oft in weiten Sprüngen an. Für die Wasserseite liegen auch diese Werte weitaus höher als für die Luftseite. Nach Erreichung des Höchstwertes, der einige Male die 500 mg der Waage, ja selbst die geschätzten 560 mg überstieg, senkt sich die Kurve zum dritten Teil steil abwärts (in der Tab. Nr. 1 die jeweils letzte Zahl) mit gelegentlichen Rückschlägen bis zu dem Augenblick, in dem sich nur noch so geringe Wassermengen am Ring befinden, daß er auf dem Paraffin nicht mehr recht haftet. Dieser Punkt tritt gelegentlich schon am Ende des zweiten Teils ein, also ohne vorherige Senkung.

Die Ablösung der benetzbaren Paraffinschicht

Man kann die dünne Schicht auf der Oberfläche des benetzbar gemachten Paraffins von der darunter liegenden Masse ablösen. Danach kann man einerseits diese abgetrennte Schicht auf ihre besondere Beschaffenheit hin untersuchen, andererseits die neu freigelegte Oberfläche auf ihre B-Zahl prüfen.

Nur über das letztere wird hier näher berichtet werden, das erstere verlangt nämlich, wie die Voruntersuchung zeigte, mehr Material, als zunächst beschafft werden konnte. Immerhin ist soviel sicher, daß eine Erhöhung des Dispersitätsgrades nachweisbar ist.

Um die Ablösung zu erreichen, gießt man eine Gelatinelösung mittlerer Konzentration von nicht über 30° C auf die Paraffinoberfläche und läßt sie dort erstarren und antrocknen. Ist diese Eintrocknung nach 1 bis 2 Tagen erfolgt, so läßt sich die Gelatine durch einen kleinen seitlichen Druck an einer Stelle hochheben und wie eine Haut abziehen. War die Gelatine gut durchgetrocknet, so klebt ihr die benetzbare Schicht an, und die frische Oberfläche gibt eine entsprechend hohe B-Zahl (s. Paraffin Nr. 3 und 4). Daraus ergibt sich, daß die benetzbar gemachte Schicht nur dünn ist und nichts mit Verunreinigungen (s. Fuchs) zu tun hat. Paraffin Nr. 2 versagte den guten Erfolg, wenn es auch eine Erhöhung der B-Zahl ergab. Weiche Paraffine werden durch die trocknende Gelatine erheblich verbogen, so daß eine Verschiebung in der Oberflächenschicht möglicherweise eintreten kann. Auf einem Paraffin mit hoher B-Zahl haftet die Gelatine naturgemäß nicht.

Die abgezogene Gelatine-Paraffinhaut legt man mit der Gelatineseite auf eine Wasseroberfläche in einem Becherglas, das man in warmes Wasser stellt. Auf diese Weise soll sich das Wasser ganz langsam von unten her erwärmen. Daraufhin fängt die Gelatine an in Schlieren herabzusinken, bis die Paraffinhaut allein noch auf der Wasseroberfläche schwimmt. Mit einem Glasstreifen kann man schräg von unten kommend die etwas starre Haut unverschoben herausheben und zur Untersuchung bringen.

Die Vorgänge bei der Tröpfchenbildung

Sitzt der Ring mit dem vollen Wassertropfen auf der Untersuchungsfläche, in welche Lage er ja senkrecht von oben her gelangt, so ist zu erkennen, daß er die Untersuchungsfläche so weit bedeckt, wie der Ring breit ist. Im Ringloch selbst wölbt sich der Wassertropfen nach oben heraus. Diese Wölbung verschwindet beim Anheben des Ringes, und es bildet sich in ihm ein Meniskus aus. Dann zieht sich — wenn die Luftseite des Paraffins vorliegt — der Tropfen auf der Platte vom Rande zurück; die Flüssigkeit hat dann die Form eines Kegels, dessen nach unten gerichtete Spitze abgeplattet ist. Diese abgeplattete Fläche ist eben die Berührungsfläche, die das Wasser mit der Paraffinoberfläche gemein hat. Sie vermindert sich zusehends, bis der Kegel plötzlich zerreißt, der Ring emporschnellt und ein Tröpfchen von entsprechender Kleinheit auf dem Paraffin zurückbleibt. Was man

zu sehen bekommt, ist sehr ähnlich den Bildern, die das Blasenhaftverfahren von Taggart (6) bietet. Mit dem Mikroskop betrachtet hatten die Tröpfchen der Paraffine mit der B-Zahl 40 eine Form, die in ihrer Krümmung den bekannten Randwinkel von ca. 104° ergeben muß. — Handelt es sich um dieWasserseite des Paraffins, so zieht sich der Tropfen wenig oder gar nicht zurück, und der Anteil, der auf dem Paraffin stehen bleibt, ist recht erheblich und sitzt als dickes Tröpfchen, auch flach linsenförmig mit breiter Grundfläche auf. — Hier sei noch einmal auf die oben erwähnten Abhandlungen von v. Eichborn (5), weiter aber auch auf die von Thießen und E. Schoon (7) verwiesen, die ebenfalls die Hysterese beachteten und Vor- und Rückzugswinkel maßen. In unserm Falle sitzt das Tröpfchen nach dem Abziehen des Ringes auf einer schmäleren Grundfläche auf, als der Ringtropfen zu Anfang bedeckte. Es hat also Vorbenetzung stattgefunden, so daß die Randlinie nicht „klebt". Bei einer Messung des Randwinkels würde es sich also um einen „Rückzugswinkel" handeln.

Im Prinzip ist der Größe des „Tropfens" nach oben wie nach unten keine Grenze gesetzt; man kann über eine Vergleichsoberfläche von einer Tropfengröße zur anderen übergehen. Wenn einmal die Leistungsfähigkeit eines Tropfens hinsichtlich seiner Berührungszahl oder seines Tröpfchengewichtes bekannt ist, so könnte der Gewichtsverlust, der durch eine einzige Berührung entsteht, bereits zur Kennzeichnung der Benetzbarkeit genügen.

Es ist nun die Frage zu erörtern, aus welchem Grunde die Milligrammwerte beim Abziehen des Ringes ansteigen und nicht gleich groß bleiben, zumal ja das eigentliche Ringgewicht infolge der Tröpfcheneinbuße ständig geringer wird: Zu Beginn der Messung ist zwischen Ring und Paraffin reichlich Wasser vorhanden, mit jeder Messung aber nimmt dieses kapillare Flüssigkeitsvolumen ab. Da nun die benetzten Festflächen gleich groß bleiben, so rückt der Ring infolge der sogen. Oberflächenspannung an den Menisken immer näher an die Oberfläche, insonderheit weil der weite, durchbiegbare Meniskus in der Ringöffnung diese nicht zusammenziehen kann und infolgedessen selbst weiter ausgehöhlt wird. Daher ist eine zunehmend größere Energie nötig, um die Kapillarwände wieder auseinanderzuziehen. In dieser Beziehung handelt es sich also um eine seit langem bekannte Erscheinung, nur ist es doch sehr bemerkenswert, daß die eine Kapillarwand hierfür aus Paraffin besteht.

Messungen mit Paraffinadhäsionsplatten.

1. Paraffinscheibe mit der B-Zahl 3

Um nun einerseits dieses Phänomen der Paraffin-Kapillarwand noch sicherer zu gestalten, andererseits die Berührungsmethode noch zu erweitern, habe ich den Platinring durch eine Scheibe aus benetzbarem Paraffin ersetzt.

Zu diesem Zweck schmolz ich ein rechteckiges, 4 mal 8 mm großes Scheibchen, dessen benetzbare Seite die B-Zahl 3 hatte, mit der Luftseite an den Platinring an. Dann wurde das Scheibchen gerade so, wie es oben für den Platinring beschrieben ist, in das Wasser des Uhrgläschens getaucht und danach mit dem anhängenden Tropfen auf die Luft- und die Wasserseiten der Paraffine gesenkt. Es wurde gemessen wie vordem, doch bestand insofern ein Unterschied, als die Paraffinscheibe kein Loch hatte wie der Platinring; infolgedessen konnte der Punkt: „Ring leer" nicht eintreten. Die Kurven entsprechen daher weniger dem ersten als dem zweiten Teil der mit Platinring gewonnenen Kurven. Der Uhrglaswert des Scheibchens betrug 216 bis 217 mg, das trockene Gewicht 11,4 mg, mit Wasser 22,6 bis 22,9 mg, der anhängende Tropfen wog daher i. D. 11,4 mg. — Jetzt wurde also ein wesentlich größerer Tropfen verwendet, woraus sich nun auch ein Vorteil ergab.

Zwischen die einzelnen Messungen wurden häufig Wägungen eingeschaltet, weil die Größe des Tropfens erhöhte Tröpfchengrößen erwarten ließ. Es ergab sich aus diesen Wägungen eine recht gute Differenzierung der Stoffe, weil tatsächlich die Tröpfchen wesentliche Unterschiede aufwiesen.

2. Paraffinscheibe mit der B-Zahl 40

Da ja erwiesen ist, daß auch bei der B-Zahl 40, bzw. dem Randwinkel 104° auf der Paraffinoberfläche Wassertröpfchen haften, so habe ich das benutzt, um nun einen weiteren Schritt zu tun. Ich ersetzte das soeben benutzte leicht benetzbare Paraffin der B-Zahl 3 durch ein schwer benetzbares der B-Zahl 40. Der Ring wurde nun mit dieser schwer benetzbaren Oberfläche in das Wasser des Uhrglases getaucht, worauf ihr beim Herausziehen ein winziges Tröpfchen anhaftete. Dann wurde sie auf die Oberfläche eines ebensolchen Paraffines der B-Zahl 40 gesenkt. Auch hier fand eine benetzende Berührung statt. Beim Anheben zerriß das Tröpfchen — wie bei den schon beschriebenen Messungen — in zwei Teile, so daß also ein winziger Anteil auf der Untersuchungsoberfläche stehen blieb. Unter dem Lupenmikroskop, das fortgesetzte Be-

obachtungen erlaubte, zeigten sich mit großem Randwinkel dick aufsitzende Tröpfchen und bei niedrigerer B-Zahl der Oberfläche flach linsenförmige Tröpfchen.

Es wurden auch hier Bestimmungsreihen der Adhäsionskräfte ausgeführt, von denen die eine folgendermaßen lautete: 50 57 57 56 62 57 56 62 51 usw. mg, wobei der Uhrglaswert 109 mg und das Ringgewicht 39 mg betrug; das Gewicht des aus dem Uhrglas entnommenen Tröpfchens war infolge der mangelnden Empfindlichkeit der Waage nicht feststellbar. Die Adhäsionsenergie, die also z. B. 50—39 = 11 mg entspricht, ist zwar sehr gering, aber ganz einwandfrei zwischen den beiden Paraffinen zum Wasser vorhanden gewesen.

Thießen und E. Schoon (l. c.) haben bei Randwinkelmessungen an reinsten Paraffinen zur Differenzierung von Vorrück- und Rückzugswinkeln auf den auf dem Paraffinkristall liegenden Wassertropfen einen anderen Paraffinkristall gedrückt, aber Folgerungen, die hier wichtig wären, haben sie nicht aus dieser Kombination gezogen.

Das Flambieren des Paraffins erbrachte oben die höchsten B-Zahlen. Das ist ein Beweis gegen die Theorie von Fuchs (l. c.), der offensichtlich reines Paraffin für gänzlich unbenetzbar hielt und die durch seine Tau-Methode gefundene Benetzbarkeit auf Verunreinigung des Paraffins insbesondere durch Verbrennungsprodukte zurückführte. Hier ist eher das Umgekehrte der Fall. Allerdings dürfte die Ansicht von Fuchs bereits durch Thießen und E. Schoon (l. c.) widerlegt sein, die auch an höchst gereinigtem Paraffin noch den — von den früheren Ergebnissen nur wenig abweichenden — Randwinkel von ca. 104° fanden. Auffallend ist nur, daß diese Autoren nirgends sagen, daß damit die Unbenetzbarkeit des Paraffins widerlegt und Paraffin benetzbar ist. Denn wenn auch die Feststellung des Randwinkels ein exakter Ausdruck ist, so ist doch recht beachtenswert, daß von 104° bis 180° ein recht großer Spielraum besteht, dessen Wesen nicht geklärt ist.

Im Ganzen betrachtet, legt sich das Gebiet der Berührungszahl des Wassers breit zwischen die gegensätzlichen Phänomene des Zerfließens und des Abstoßens eines Wassertropfens. Die bisherige Anschauung war im allgemeinen die, daß Lyophilie und Lyophobie als „anziehende Benetzbarkeit“ und „abstoßende Unbenetzbarkeit“ vom Randwinkel 0° bzw. 180° her allmählich abnehmend bei 90° zusammentreffen und enden. Diese Vorstellung des Hinübergleitens besteht aber deswegen nicht zu Recht, weil einerseits die beiden Gegensätze Extreme sind, die sich scharf vom Mittelgebiet der Benetzbarkeit absetzen: denn entweder zerfließt der Tropfen mit Randwinkel von 0° und hat keine B-Zahl oder er tut es nicht und hat einen meßbaren Randwinkel und eine B-Zahl, oder schließlich er benetzt überhaupt nicht, hat also weder Randwinkel noch B-Zahl. Andererseits ist es nur unter Schwierigkeiten möglich, die beiden Extreme zu verwirklichen oder gar als Dauerzustand vollwertig zu erhalten. Danach wäre einzuteilen in: Zerfließen — Benetzbarkeit — Unbenetzbarkeit.

Zusammenfassung

Es werden mehrere Methoden zur Bestimmung der Benetzbarkeit beschrieben. Sie beruhen auf dem Grundvorgang, daß ein Wassertropfen reproduzierbarer Größe an eine auf Benetzbarkeit zu untersuchende Oberfläche, z. B. Paraffin, bei Berührung einen der Benetzbarkeit entsprechenden Tropfenanteil abgibt. Dieser Vorgang wird zur Messung so oft wiederholt, bis ein bestimmtes Gesamtvolumen abgegeben ist. Die Anzahl der Berührungen oder, was das Gleiche bedeutet, die Anzahl der Tröpfchen ergibt die B-Zahl. Das Gewicht der Tröpfchen, die das Paraffin benetzen, gibt eine weitere Bestimmungsmethode. Schließlich ist noch die Zugkraft in mg meßbar, die auf den Adhäsionsring, der zur Gewinnung des Tropfens reproduzierbarer Größe dient, wirken muß, um ihn von der benetzten Oberfläche wieder abzutrennen.

Die Messungen werden an Paraffin, Handelsozokeriten, -ceresinen, -wachsen usw. durchgeführt. Die Ergebnisse von Devaux sowie A. Pockels über die Benetzbarkeit von Paraffinen werden in Zahlen ausgedrückt und ihre Angaben über die Herstellung leicht benetzbaren Paraffins bestätigt.

Es werden Adhäsionspaare Paraffin-Paraffin hergestellt und nach den genannten Methoden durchgemessen. — Auf Grund der Ergebnisse werden Unbenetzbarkeit und Zerfließen vom Gebiet der Benetzbarkeit abgetrennt.

Literaturverzeichnis

1) Devaux, Kolloid-Z. **58,** 129, 266 (1932).

2) Pockels, A., Kolloid-Z. **62,** 1 (1933).

3) Schultze, K., Kolloid-Z. **67,** 26 (1934); Z. Anal. Chem. **100,** 6 (1935).

4) Fuchs, N., Kolloid-Z. **71,** 145 (1936).

5) v. Eichborn, J.-L., Kolloid-Z. **109,** 63 (1944); **112,** 141 (1949).

6) Taggart, s. W. Petersen, Schwimmaufbereitung, 144 (Dresden u. Leipzig 1936).

7) Thießen und E. Schoon, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46,** 1 (1940).

8) Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1922).

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Über den Einfluß gewöhnlicher Elektrolyte auf die Mizellenbildung in Kolloidelektrolytlösungen

Von H. Lange

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 15. November 1950)

1. Einleitung

M. L. Corrin und W. D. Harkins (3) hatten Untersuchungen über die Änderung der kritischen Konzentration für die Mizellenbildung c_k anion-aktiver Kolloidelektrolyte (z. B. Na-Dodecylsulfat) durch Zusatz von Alkalisalzen mit Anionen verschiedener Wertigkeit durchgeführt, ebenso auch über die Änderung von c_k bei kation-aktiven Substanzen (z. B. Dodecylammoniumchlorid) durch Zusatz von Chloriden mit Kationen verschiedener Wertigkeit. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß c_k durch Elektrolytzusatz in allen Fällen erniedrigt wird, und daß die Größe der Erniedrigung bei einem bestimmten Kolloidelektrolyten lediglich von der Konzentration des Gegenions, d. h. des der Mizelle entgegengesetzt geladenen Ions abhängt, nicht aber von der Art und Wertigkeit des gleichsinnig geladenen Ions. Außerdem ergab sich, daß der Logarithmus der kritischen Konzentration eine linear abfallende Funktion des Logarithmus der gesamten Gegenionenkonzentration ist; letztere beträgt $c_k + N$, wenn N die Äquivalentkonzentration des zugesetzten Elektrolyten ist. Es besteht also die Beziehung

$$\log c_k = -a \cdot \log (c_k + N) + b \qquad [1]$$

Damit bleibt nun aber die Frage offen, wie sich eine Änderung von Art und Wertigkeit des Gegenions auf die Erniedrigung von c_k auswirkt. Mit dieser Frage befassen sich die im folgenden beschriebenen Untersuchungen.

2. Experimentelles

Es wurden c_k-Messungen an Na-Dodecylsulfat und an Ca-Dodecylsulfat unter Zusatz von Salzen mit Kationen verschiedener Wertigkeit ausgeführt, ebenso an Dodecylpyridiniumchlorid unter Zusatz von Salzen mit Anionen verschiedener Wertigkeit, schließlich auch an einer Mischungsreihe von Na- und Ca-Dodecylsulfat ohne Salzzusatz. Zur c_k-Bestimmung wurde die Farbstoffmethode von M. L. Corrin u. W. D. Harkins (2) herangezogen. Für die Messungen an Dodecylsulfat wurde Pinazyanolbromid in einer Konzentration von $0{,}75 \cdot 10^{-5}$ m angewandt. Bei Dodecylpyridiniumchlorid wurde Eosin ($5 \cdot 10^{-5}$ m) verwendet. Es wurde der Farbumschlag innerhalb je einer Serie von Lösungen, innerhalb deren die Konzentration des Kolloidelektrolyten bei gleichbleibender Konzentration an Salz und Farbstoff zunahm, beobachtet. Die Kolloidelektrolytkonzentration, bei der die Farbe umschlägt bzw. die Fluoreszenz beginnt, ist c_k. Um eine ausreichende Löslichkeit auch bei Anwesenheit mehrwertiger Gegenionen zu gewährleisten, wurden die Messungen mit Dodecylsulfat bei 70°, mit Dodecylpyridiniumchlorid bei 50° ausgeführt.

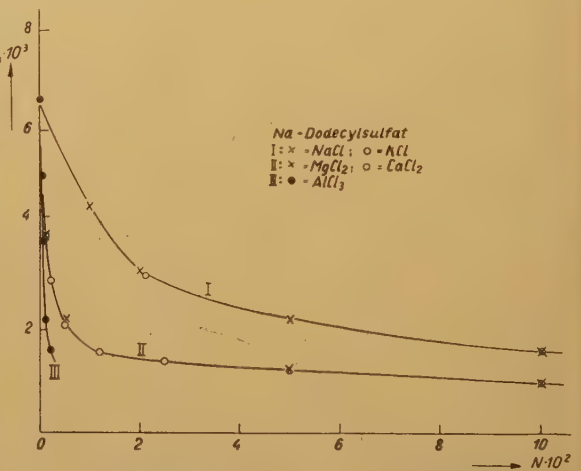


Abb. 1 c_k (kritische Konzentration für die Mizellenbildung) als Funktion von N (Äquivalentkonzentration des zugesetzten Salzes) für Na-Dodecylsulfat bei Zusatz von Salzen mit Kationen verschiedener Wertigkeit

3. Diskussion der Ergebnisse

a) Anionaktive Substanzen

In Abb. 1 sind die Ergebnisse für Na-Dodecylsulfat mit Salzzusätzen bis zu $N = 0{,}1$ graphisch dargestellt; und zwar ist c_k als Funktion von N aufgetragen. Es zeigt sich, daß die durch Salzzusatz bewirkte c_k-Erniedrigung bei gleicher Äquivalentkonzentration N des zugesetzten Salzes mit der Wertigkeit des Kations stark zunimmt. Dagegen ist kein Unterschied in der Wirkung verschiedener Salze mit Kationen gleicher Wertigkeit (NaCl und KCl, $MgCl_2$ und $CaCl_2$) festzustellen. Der Elektrolyteinfluß auf c_k folgt also der Schulze-Hardyschen Wertigkeitsregel. Allerdings wird bei höheren Salzkonzentrationen der Unterschied in der Wirkung von einwertigen und von zweiwertigen Kationen immer geringer.

In Abb. 2 ist $\log c_k$ als Funktion von $\log (c_k + N)$ aufgetragen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Corrin und Harkins (3) resultiert für Salze mit einwertigem Kation (NaCl, KCl) eine abfallende Gerade. Anders ist es jedoch bei Zusatz von Salzen mit mehrwertigen Kationen: die Kurven zeigen einen stark gekrümmten Verlauf.

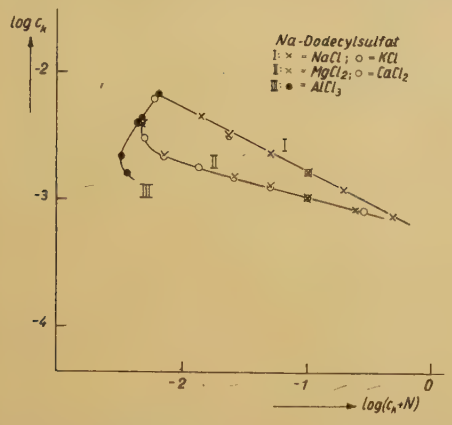


Abb. 2 $\log c_k$ als Funktion von von $\log (c_k + N)$ für Na-Dodecylsulfat bei Zusatz von Salzen mit Kationen verschiedener Wertigkeit

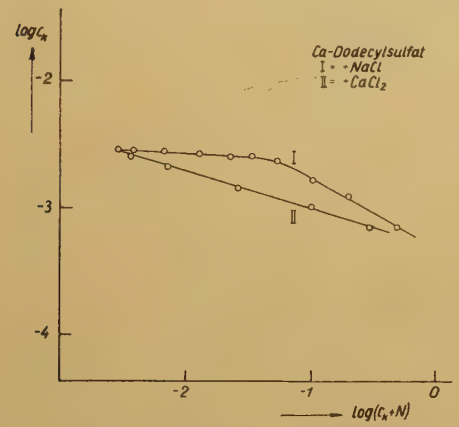


Abb. 3 $\log c_k$ als Funktion von $\log (c_k + N)$ für Ca-Dodecylsulfat bei Zusatz von NaCl und $CaCl_2$

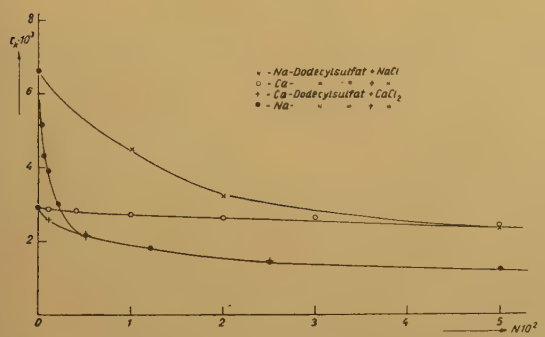


Abb. 4 c_k als Funktion von N bei ungemischten und bei gemischten Kationen

Abb. 3 stellt für Ca-Dodecylsulfat mit Zusatz von NaCl und von $CaCl_2$ $\log c_k$ als Funktion von $\log (c_k + N)$ dar. Für $CaCl_2$-Zusatz wird eine Gerade erhalten, für NaCl-Zusatz hingegen nicht. Es liegt also immer dann eine lineare Beziehung zwischen $\log c_k$ und $\log (c_k + N)$ vor, wenn nur einwertige oder nur zweiwertige Kationen vorhanden sind (ungemischte Kationen), nicht aber, wenn Kationen verschiedener Wertigkeit nebeneinander vorliegen (gemischte Kationen).

Es ist bereits früher gezeigt worden (1, 7), daß im ersteren Falle die Linearität aus dem Massenwirkungsgesetz (MWG) folgt. In welcher Form die Aktivitätskoeffizienten dabei zu berücksichtigen sind, wird weiter unten diskutiert werden. Es soll nun untersucht werden, ob auch im letzteren Falle die Ergebnisse der c_k-Messungen mit dem MWG in Einklang stehen.

In Abb. 4 sind die Kurven für Na-Dodecylsulfat mit NaCl und $CaCl_2$ sowie für Ca-Dodecylsulfat mit NaCl und $CaCl_2$ bis zu $N = 0{,}05$ im linearen Maßstab zusammengestellt. Aus dem Diagramm ist zu entnehmen, daß die Kurve für Ca-Dodecylsulfat mit NaCl sich der Kurve für Na-Dodecylsulfat mit NaCl nähert. Das gleiche gilt für die Kurven Na-Dodecylsulfat mit $CaCl_2$ und Ca-Dodecylsulfat mit $CaCl_2$. Dies ist auch verständlich; denn da mit zunehmendem N eine Abnahme von c_k erfolgt, so wird bei genügend großem N die Menge der aus dem Dodecylsulfat stammenden Kationen bei der Konzentration c_k gegenüber denen des zugesetzten Elektrolyten mit der Konzentration N verschwindend klein.

Unter Heranziehung des MWG lassen sich diese Verhältnisse auch annähernd quantitativ formulieren. Die lineare Beziehung zwischen $\log c_k$ und $\log (c_k + N)$ bei ungemischten Kationen läßt sich ausdrücken durch

$$\log c_k = -a_1 \cdot \log (c_k + N) + b_1 \qquad [1a]$$

(für einwertige Kationen; Na-Dodecylsulfat + NaCl)

$$\log c_k = -a_2 \cdot \log (c_k + N) + b_2 \qquad [1b]$$

(für zweiwertige Kationen; Ca-Dodecylsulfat + $CaCl_2$)

Die Konstanten a_1 und a_2 sind durch die Neigungen der entsprechenden Geraden in Abb. 2 und 3 gegeben, die Konstanten b_1 und b_2 durch die Ordinatenabschnitte beim Abszissenwert 0. Bei genügend großem N kann c_k gegenüber N vernachlässigt werden. [1a] und [1b] gehen dann über in

$$\log c_k = -a_1 \cdot \log N_1 + b_1 \qquad \text{für } N_1 \gg c_k \quad [2a]$$

$$\text{und } \log c_k = -a_2 \cdot \log N_2 + b_2 \qquad \text{für } N_2 \gg c_k \quad [2b]$$

Da aber für $N \gg c_k$ die Zahl der aus dem Dodecylsulfat stammenden Kationen verschwindend klein gegenüber denen des zugesetzten Salzes ist, so müßte (2a) nicht nur für Na-Dodecylsulfat + NaCl gelten, sondern auch für Ca-Dodecylsulfat + NaCl, ebenso (2b) außer für Ca-Dodecylsulfat + $CaCl_2$ auch für Na-Dodecylsulfat + $CaCl_2$. Inwieweit diese Forderung erfüllt ist, geht aus Abb. 5 hervor.

Hierin ist für die angegebenen vier Stoffpaare, den Gleichungen [2a] und [2b] entsprechend, $\log c_k$ gegen $\log N$ aufgetragen. Die beiden ausgezogenen Kurven geben die nach [1a] und [1b] berechneten Werte an; da jetzt auf der Abszissenachse nicht $\log (c_k + N)$, sondern $\log N$ aufgetragen ist, so sind die Kurven auch nur noch für große N

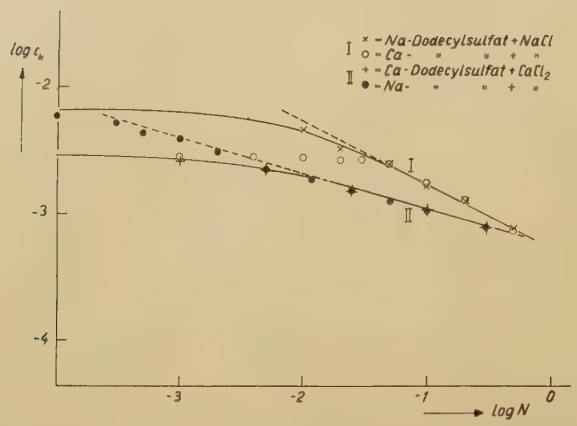


Abb. 5 $\log c_k$ als Funktion von $\log (c_k + N)$ bei ungemischten und bei gemischten Kationen

linear; bei abnehmendem N nähern sich die Ordinatenwerte asymptotisch den c_k-Werten des reinen Na- bzw. Ca-Dodecylsulfats. Die gestrichelten Geraden sind nach [2a] und [2b] berechnet; sie sind die Verlängerungen des geradlinigen Teiles der beiden anderen Kurven. Für Na-Dodecylsulfat + $CaCl_2$ sieht man nun, daß die gemessenen c_k-Werte bis zu etwa $N = 3 \cdot 10^{-4}$ herunter der gestrichelten Geraden folgen, um bei noch weiter abnehmendem N sich dem c_k-Wert für reines Na-Dodecylsulfat zu nähern. Für Ca-Dodecylsulfat + NaCl beginnt unterhalb von etwa $N = 4 \cdot 10^{-2}$ eine merkliche Abweichung von der gestrichelten Geraden und Annäherung an den c_k-Wert von reinem Ca-Dodecylsulfat. Für die beiden Stoffpaare mit gemischten Kationen gilt also [2a] bzw. [2b] mit recht großer Genauigkeit, außer im Bereich kleiner Salzkonzentrationen, wo die Bedingung $N \gg c_k$ nicht erfüllt ist.

Auch auf die c_k-Werte in einer Mischungsreihe von Na-Dodecylsulfat und Ca-Dodecylsulfat läßt sich innerhalb eines gewissen Bereiches das MWG anwenden. Für Mischungen mit nicht allzu kleinen Anteilen an Ca-Dodecylsulfat kommt man zu einer quantitativen Übereinstimmung, wenn man die vereinfachende Annahme macht, daß die Na-Ionen am Aufbau der Mizellen praktisch unbeteiligt sind. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß der c_k-Wert von Ca-Dodecylsulfat bei steigenden Zugaben von NaCl anfänglich nur sehr wenig erniedrigt wird (s. Abb. 3). Für die Bildung von Mizellen aus je n Ca-Ionen und m Dodecylsulfat-Anionen (A) gilt nach dem MWG die Beziehung

$$[\mathrm{Ca}]^n \cdot [\mathrm{A}]^m = L \quad (L = \text{Konstante}) \qquad [3]$$

Hierbei sind zunächst einmal Aktivitäten gleich Konzentrationen gesetzt. Sei γ_1 der Anteil des Na-Dodecylsulfats, γ_2 der des Ca-Dodecylsulfats an der gesamten Äquivalentkonzentration, so gilt bei der Konzentration c_k

$$[\mathrm{Ca}] = 1/2 \cdot \gamma_2 \cdot c_k \qquad [\mathrm{A}] = c_k \ .$$

Hieraus und aus [3] ergibt sich

$$(1/2 \cdot \gamma_2 \cdot c_k)^n \cdot c_k^m = L$$

oder

$$\log c_k = -\frac{n}{n+m} \cdot \log \gamma_2 + \frac{n}{n+m} \cdot \log 2 + \frac{1}{n+m} \cdot \log L$$

$$= -\frac{n}{n+m} \cdot \log \gamma_2 + C. \qquad [4]$$

Demnach müßte $\log c_k$ gegen $\log \gamma_2$ aufgetragen eine Gerade ergeben. Wie Abb. 6

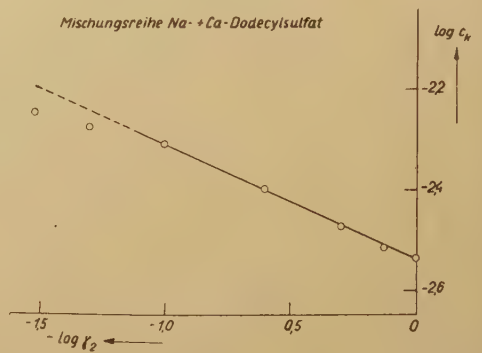


Abb. 6 $\log c_k$ in einer Mischungsreihe von Na- und Ca-Dodecylsulfat

zeigt, ist dies tatsächlich der Fall, soweit γ_2 nicht kleiner als etwa 0,1 wird. Für kleinere γ_2 ist die der Rechnung zu Grunde gelegte Vereinfachung nicht mehr zulässig; die Ordinatenwerte müssen sich in Abb. 6 nach links asymptotisch dem $\log c_k$ für reines Na-Dodecylsulfat nähern.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die bisher besprochenen Meßergebnisse mit dem MWG in Einklang stehen. Jedoch ist es noch notwendig, die Rolle, welche die Aktivitätskoeffizienten (AK) spielen, näher zu betrachten. M. L. Corrin (1) hat gezeigt, daß die Konstante a in Gleichung [1] gleich dem Verhältnis n/m der Zahl n der Gegenionen zu der Zahl m der langkettigen Ionen in der Mizelle ist, wenn man die Annahme macht, daß das „Aktivitätskoeffizientenverhältnis" R bei der kritischen Konzentration c_k unabhängig von der gesamten Elektrolytkonzentration ist. R ist definiert durch

$$R = \frac{f_K^n \cdot f_A^m}{f_M} \qquad \begin{matrix} (f_K = \text{AK des Gegenions}, \\ f_A = \text{AK des langkettigen Ions}, \\ f_M = \text{AK der Mizelle}) \end{matrix}$$

Die Annahme, daß R konzentrationsunabhängig sei, erscheint jedoch recht unwahrscheinlich, da wegen der hohen Exponenten, mit denen die AK der Einzelionen f_K und f_A versehen sind, selbst kleine Änderungen von f_K und f_A nur durch unplausibel große

Änderungen des AK der Mizelle f_M kompensiert werden könnten [s. hierzu H. Lange (7)].

Verläßt man aber die Annahme eines konstanten AK-Verhältnisses und setzt statt dessen die AK der Einzelionen f_A und f_K in Rechnung, so ergibt die Anwendung des MWG bei ungemischten Kationen [zu der Ableitung s. (7)]

$$\log c_k = -\frac{n}{m} \cdot \log (c_k + N) - \left(\frac{n}{m} \cdot \log f_K + \log f_A\right) + Q. \quad [5]$$

(Q = Konstante)

Die Tatsache, daß die c_k-Messungen bei ungemischten Kationen eine lineare Beziehung zwischen log c_k und log $(c_k + N)$ ergeben, ist mit dieser Gleichung nur dann vereinbar, wenn die Summe $n/m \cdot \log f_K + \log f_A$ ebenfalls nach log $(c_k + N)$ und damit auch nach dem Logarithmus der Ionenstärke linear ist. Ein exaktes Gesetz dieser Art ist unmöglich. Es ist jedoch denkbar, daß in gewissen Konzentrationsbereichen eine solche Beziehung annähernd gültig ist. Zum mindesten ist diese Annahme eher möglich als die eines konzentrationsunabhängigen AK-Verhältnisses. Allerdings hätte dann eine der Gleichung [5] entsprechende Gerade nicht die Neigung —n/m, sondern eine geringere Neigung, da, wenigstens bei nicht zu hohen Konzentrationen, der AK mit zunehmender Konzentration abnimmt.

Um nun die Berechtigung der soeben gemachten Annahme nachprüfen zu können, wurde versucht, Gleichung [5] wenigstens annähernd zahlenmäßig auszuwerten. Dazu wurden die von J. Kielland (5) unter Berücksichtigung empirischer Ionenradien r berechneten Zahlenwerte für die individuellen AK der Ionen herangezogen. Für f_A wurden behelfsmäßig die Werte eingesetzt, die Kielland für das größte der in seine Betrachtungen einbezogenen einwertigen Anionen, nämlich für $(C_6H_5)_2CHCOO^-$ mit $r = 8 \cdot 10^{-8}$ cm, berechnet hat. Die Größe r ist ohnehin in gewissem Maße unsicher, da sie durch alle in der Lösung vorhandenen Ionenarten in unübersichtlicher Weise beeinflußt wird [s. hierzu z. B. E. Lange und H. Streeck (6)]. Die von Kielland für 25° angegebenen AK wurden auf 70° umgerechnet unter der Annahme, daß die Temperaturabhängigkeit von log f durch den Faktor $(\varepsilon \cdot T)^{-3/2}$ der Debye-Hückelschen Gleichung (ε = Dielektrizitätskonstante) richtig wiedergegeben wird.

Das Ergebnis der numerischen Auswertung von Gleichung [5] für verschiedene Parameter n/m ist nun in Abb. 7a für Na-Dodecylsulfat + NaCl und in Abb 7b für Ca-Dodecylsulfat + $CaCl_2$ durch die Kurven A_1, A_2... dargestellt. Außerdem sind Gerade, deren Neigungen gleich den vorgegebenen Parametern —n/m sind, punktiert mit eingezeichnet (B_1, B_2...); es sind dies die Geraden, die man erhalten würde, wenn man in Gleichung [5] log f_K und log f_A verschwinden ließe. Die durch Kreise markierten Punkte geben die gemessenen c_k wieder. Es zeigt sich nun, daß in der Tat die Kurven A_1, A_2... nahezu linear verlaufen. Demnach ist also Gleichung [5] durchaus mit den experimentellen Ergebnissen vereinbar. Für Na-Dodecylsulfat + NaCl fallen die Meßpunkte ziemlich genau mit A_2 (n/m = 0,6) zusammen. Die Ladung der in einer Mizelle vereinigten Anionen ist demnach zu etwa 60% durch an die Mizelle gebundene Kationen abgesättigt. Würde man die Neigung a der aus den Meßpunkten gebildeten Geraden nach dem Corrinschen Vorgehen gleich n/m setzen, so erhielte man statt dessen etwa 50%. Für Ca-Dodecylsulfat liegen die Meßpunkte zwischen A_2 (n/m = 0,4) und A_3 (n/m = 0,5); n/m ist also ungefähr 0,45. Die Absättigung beträgt hier demnach, wegen der Zweiwertigkeit der Ca-Ionen, etwa 90%.

Eine quantitative Betrachtung des Einflusses der AK auf die c_k-Werte innerhalb der Mischungsreihe Na-Dodecylsulfat + Ca-Dodecylsulfat soll unterbleiben, da hier die Gesamtkonzentrationen klein sind und somit nur ein geringfügiger Einfluß der AK zu er-

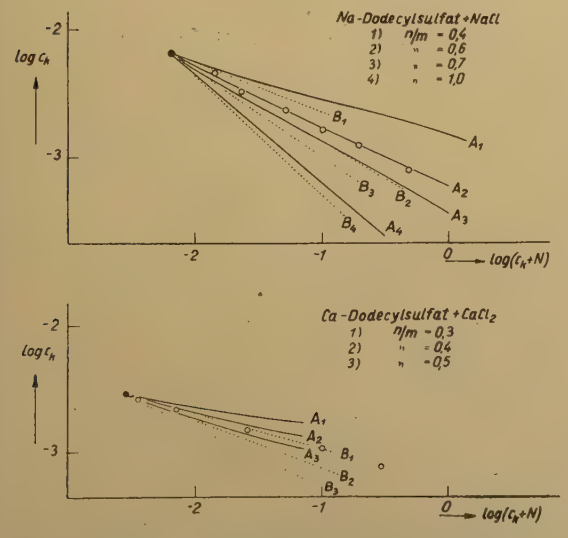


Abb. 7 Theoretischer Verlauf der Funktionen log c_k gegen log (c_k+N) mit (——) und ohne (. . .) Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten a) für Na-Dodecylsulfat + NaCl b) für Ca-Dodecylsulfat + $CaCl_2$

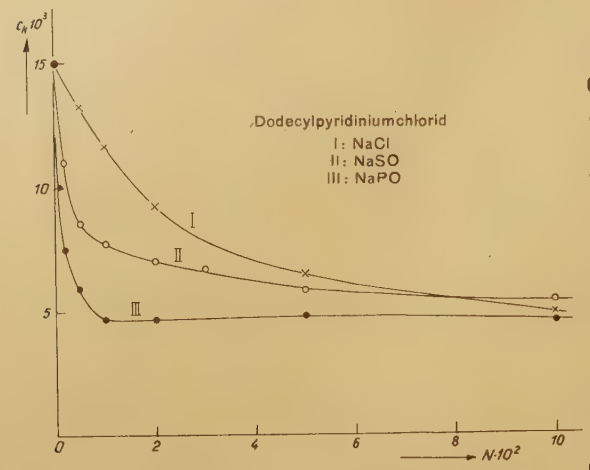


Abb. 8 c_k als Funktion von N für Dodecylpyridiniumchlorid bei Zusatz von Salzen mit Anionen verschiedener Wertigkeit

warten ist. Jedoch ist es höchstens näherungsweise zulässig, die Neigung der Geraden in Abb. 6 auf Grund von Gleichung [4] gleich — n/(n+m) zu setzen.

b) Kationaktive Substanzen

In Abb. 8 sind die c_k-Werte von Dodecylpyridiniumchlorid mit Zusatz von NaCl, Na_2SO_4 und $Na_4P_2O_7$ gegen die Äquivalentkonzentration N des zugesetzten Salzes aufgetragen. In Abb. 9a ist wiederum $\log c_k$ als Ordinate und $\log (c_k + N)$ als Abszisse gewählt.

Man findet wieder die starke Zunahme der c_k-erniedrigenden Wirkung mit zunehmender Wertigkeit des Anions des zugesetzten Salzes. Ebenso wie beim Na-Dodecylsulfat wird auch hier der Wertigkeitseinfluß mit zunehmender Salzkonzentration geringer; es findet sogar bei großen Konzentrationen eine Umkehrung des Wertigkeitseinflusses statt. Bei $Na_4P_2O_7$-Zusatz tritt innerhalb eines Konzentrationsbereiches von etwa 0,01 bis 0,07 N fast gar keine Veränderung von c_k ein. Wie aus Abb. 9a hervorgeht, resultiert auch für ungemischte Anionen (NaCl-Zusatz) nur noch mit grober Annäherung eine lineare Beziehung zwischen $\log c_k$ und $\log (c_k + N)$.

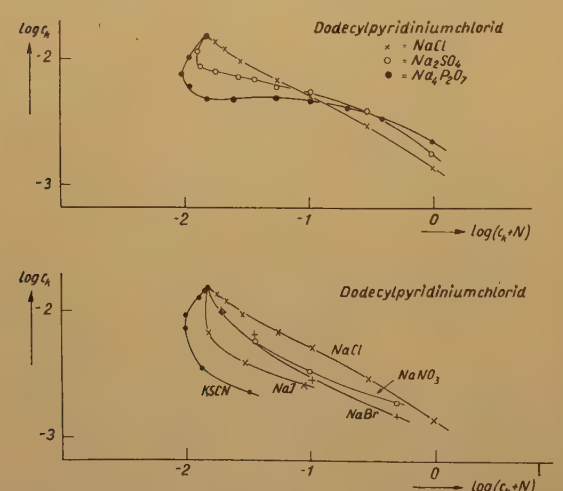


Abb. 9 $\log c_k$ als Funktion von $\log (c_k + N)$ für Dodecylpyridiniumchlorid bei Zusatz von Salzen
a) mit Anionen versch. Wertigkeit b) mit versch. einwert. Anionen

Während beim Na-Dodecylsulfat praktisch kein Unterschied in der Wirkung von Salzen mit verschiedenen Kationen gleicher Wertigkeit (z. B. NaCl und KCl) besteht, zeigt es sich beim Dodecylpyridiniumchlorid, daß Salze mit verschiedenen einwertigen Anionen (NaCl, NaBr, NaJ, $NaNO_3$, KSCN) in ganz verschiedenem Maße wirken (Abb. 9b). Die c_k-erniedrigende Wirkung der einwertigen Anionen nimmt in der Reihenfolge Cl' — NO_3' — Br' — J' — SCN' stark zu. Es ist dies die gleiche Reihenfolge, in der die Hydratation der Ionen zunimmt (Hofmeistersche Reihe), und die für die Flockung hydrophiler Sole maßgebend ist. Ob diese Gesetzmäßigkeit für alle kationaktiven Substanzen gilt, könnte nur durch weitere Untersuchungen entschieden werden. Sie steht jedoch in Übereinstimmung damit, daß G. S. Hartley (4) auf Grund von Messungen der Ionenbeweglichkeiten in Lösungen von Cetylpyridiniumhalogeniden zeigen konnte, daß die Zahl der an der Mizelle festhaftenden Gegenionen in der Reihenfolge Cl' — Br' — J' zunimmt.

Zusammenfassung

1. Es wurden die kritischen Konzentrationen für die Mizellenbildung c_k von Na-Dodecylsulfat mit Zusätzen von NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $AlCl_3$ sowie von Ca-Dodecylsulfat mit NaCl und $CaCl_2$ bei verschiedenen Salzkonzentrationen nach der Farbstoffmethode bei 70° gemessen. Ferner wurden c_k-Messungen an Dodecylpyridiniumchlorid unter Zusatz von NaCl, NaBr, NaJ, $NaNO_3$, KSCN, Na_2SO_4 und $Na_4P_2O_7$ bei 50° durchgeführt.

2. Mehrwertige Kationen erniedrigen c_k bei Na-Dodecylsulfat viel stärker als einwertige. Diese Erscheinung ist der für die Elektrolytflockung hydrophober Sole geltenden Wertigkeitsregel von Schulze-Hardy analog. Mit zunehmender Salzkonzentration nimmt jedoch der Wertigkeitseinfluß ab.

3. Die c_k-Änderungen von Na-Dodecylsulfat und von Ca-Dodecylsulfat (anionaktive Substanzen) durch Zusätze von Salzen mit ein- oder zweiwertigen Kationen stehen auch bei Berücksichtigung der individuellen Aktivitätskoeffizienten der am

Aufbau der Mizelle beteiligten Ionen mit dem Massenwirkungsgesetz im Einklang. Auch die c_k-Werte innerhalb einer Mischungsreihe von Na-Dodecylsulfat und Ca-Dodecylsulfat lassen sich im wesentlichen auf Grund des Massenwirkungsgesetzes deuten.

4. Bei Dodecylpyridiniumchlorid (kationaktiv) gelten andere Gesetzmäßigkeiten. Zwar macht sich auch hier der Einfluß der Wertigkeit des Gegenions geltend, jedoch spielt hier vor allem auch die Art des Gegenions eine Rolle. Die Reihenfolge der c_k-erniedrigenden Wirkung entspricht der für die Flockung hydrophiler Sole maßgebenden Hofmeisterschen Anionenreihe.

Meiner Mitarbeiterin Frl. Hildegard Schanze möchte ich an dieser Stelle für ihre zuverlässige und unermüdliche experimentelle Mithilfe meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Literaturverzeichnis

1) Corrin, M. L., J. Coll. Sci. **3**, 333 (1948).
2) Corrin, M. L. und W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 679 (1947).
3) Corrin, M. L. und W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 683 (1947).
4) Hartley, G. S., Kolloid-Z. **88**, 22 (1939).
5) Kielland, J., J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1675 (1937).
6) Lange, E. u. H. Streeck, Z. phys. Chem. (A) **152**, 1 (1931).
7) Lange, H., Kolloid-Z. **117**, 48 (1950).

Aus dem Hauptlaboratorium der Deutschen Tafelglas A. G. Witten/Ruhr

Freie Grenzflächenenergie und Schleiffestigkeit von Glas

Von R. Ramsauer

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. Dezember 1950)

Auf Grund ausgedehnter Untersuchungen über die Schleiffestigkeit von Quarz bei Verwendung verschiedenartiger Flüssigkeiten kommt W. v. Engelhardt[1]) zu dem Ergebnis, daß die Schleiffestigkeit eines festen Körpers um so kleiner ist, je stärker die freie Grenzflächenenergie dieses Körpers durch die benetzende Schleifflüssigkeit herabgesetzt wird. Der Abrieb als der reziproke Wert der Schleiffestigkeit ist demnach bei gleichem Arbeitsaufwand um so größer, je kleiner die freie Grenzflächenenergie wird.

Diese Annahme ist theoretisch begründet, wenn man davon ausgeht, daß die freie Grenzflächenenergie definiert wird als die Arbeit zur Erzeugung von 1 cm² neuer Oberfläche. Ein bestimmter Arbeitsbetrag A_0 erzeugt demnach nach der Beziehung

$$A_0 = \gamma \cdot \Delta O \qquad (1)$$

eine von γ abhängige Oberflächenvergrößerung ΔO, und die bei zwei verschiedenartigen Flüssigkeiten erzeugten Oberflächen ΔO_1 und ΔO_2 müßten sich (einen gleichen bei der Oberflächenvergrößerung wirksamen Arbeitsbetrag vorausgesetzt) zu den Grenzflächenenergien fester Körper verhalten wie

$$\frac{\Delta O_1}{\Delta O_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}. \qquad (2)$$

Auf Grund dieser Überlegungen kommt v. Engelhardt dann zu der Erwägung, daß die Messung des Abriebs möglicherweise einen Weg öffnet, „um über die sonst so schwer zugänglichen spezifischen freien Grenzflächenenergien fester Körper etwas zu erfahren".

Eine genaue, wenn auch vielleicht nur relative Erfassung der freien Grenzflächenenergien fester Körper würde in der Tat ein erheblicher Fortschritt im Bereich der Grenzflächenphysik sein. Aber eben diese fehlende Kenntnis ist es ja, die es unmöglich macht, die von v. Engelhardt aufgestellte Beziehung quantitativ empirisch zu kontrollieren. Qualitativ wird der vermutete Zusammenhang zunächst weitgehend bestätigt, wie v. Engelhardt durch Untersuchungen des Abriebs vor allem an Quarz, aber auch an Metallen und teilweise am Porzellan zeigen konnte.

Mit einer ganz anderen apparativen Anordnung scheinen diese Ergebnisse auch bestätigt durch die (nur teilweise veröffentlichten) Ergebnisse der Prüfung der Mahlhärte von Metallen aus dem Institut von K. L. Wolf[2]). Auch hier zeigte sich, besonders deutlich bei Zweistoffgemischen, daß jedenfalls für Metalle die Herabsetzung der freien Grenzflächenenergie mit einer Erhöhung des Abriebs parallel geht.

Die bisherigen Untersuchungen wurden von den genannten Autoren an Metall und an Quarz jeweils mit Karborundum (Siliziumkarbid) als Schleifmittel durchgeführt. An Glas hat v. Engelhardt nur orientierende Messungen durchgeführt, die eine bemerkenswerte Invarianz des Abriebs gegenüber

[1]) v. Engelhardt, W., Naturw. **33**, 195 (1946) u. ders. Fiat-Berichte: Naturforsch. u. Med. in Deutschland (1939—1946) **49**; Mineralogie S. 69.

[2]) Vgl. Ramsauer, R. u. K. L. Wolf, Chem.-Ing.-Techn. **1949** Nr. 11/12, 216 u. R. Ramsauer, Kolloid-Z. **112**, 26 (1949).

der Flüssigkeit zeigten. Tabelle 1[3]) gibt die gefundenen relativen Abriebwerte bei einigen Flüssigkeiten im Vergleich zu den entsprechenden Werten von Messing, Quarz und Porzellan wieder.

Tabelle 1
Abrieb in verschiedenen Flüssigkeiten

	Messing	Quarz	Glas	Porzellan
Wasser	1	1	1	1
Oktanol	1,82	1,69	1,25	1,41
Nonylsäure	2,05	1,61	1,18	1,43

tion in Benzol, Zyklohexan und Wasser. Bei Karborundum als Schleifmittel zeigte sich stets eine nur geringe Abhängigkeit des Abriebs von der Schleifflüssigkeit. Tabelle 2 gibt in der ersten Kolonne aus einer größeren Anzahl von Messungen einige typische Werte, wobei neben den absoluten Werten die relativen Werte, einmal bezogen auf Wasser = 1 und einmal auf Benzol = 1, angegeben sind. Benzol und Zyklohexan zeigen eine geringfügige Verminderung des Abriebs gegenüber Wasser, die übrigen Substanzen eine Erhöhung; die größten bei Siliziumkarbid überhaupt gefundenen Abrieberhöhungen zeigen technisches Petroleum mit 1,16 und 2-Äthylhexanol mit 1,23.

Tabelle 2

	1 Karborundum			2 Korund			3 Quarzsand gemahlen			4 Borkarbid			5 Ferro-Chrom			6 Zirkon gemahlen		
	abs.	relativ bezogen auf		abs.	relativ bezogen auf		abs.	relativ bezogen auf		abs.	relativ bezogen auf		abs.	relativ bezogen auf		abs.	relativ bezogen auf	
	mg/cm²	H_2O	Benzol	mg/cm²	H_2O	Benzol	mg/cm²	H_2O	Benzol	mg/cm²	H_2O	Benzol	mg/cm²	H_2O	Benzol	mg/cm²	H_2O	Benzol
Wasser	1,58	1	1,05	0,96	1	0,91	0,80	1	0,89	1,17	1	0,82	1,00	1	0,81	0,81	1	1,28
Benzol	1,50	0,95	1	1,06	1,10	1	0,90	1,12	1	1,43	1,22	1	1,23	1,23	1	0,63	0,78	1
Zyklohexan	1,55	0,98	1,03													0,60	0,74	0,95
Petroleum techn.	1,83	1,16	1,22	1,13	1,18	1,07	0,88	1,10	0,98	1,58	1,35	1,10	1,15	1,15	0,93	0,81	1,0	1,28
Terpentin techn.	1,69	1,07	1,13	1,22	1,27	1,15	0,83	1,03	0,92	1,50	1,28	1,05	1,16	1,16	0,94	0,78	0,96	1,24
Äthanol	1,62	1,02	1,08	1,06	1,10	1,0				1,35	1,15	0,94	1,01	1,01	0,82			
2-Äthylhexanol	1,95	1,23	1,30	1,25	1,30	1,18				1,36	1,16	0,95	0,94	0,94	0,76	0,71	0,88	1,12

Die nur geringe Abrieberhöhung bei Glas in Oktanol und Nonylsäure ist um so auffallender, als aus anderen Messungen (Reibung, Sedimentvolumen) die Annahme berechtigt ist, daß polare organische Flüssigkeiten an Glas relativ stark adsorbiert werden und die Grenzflächenenergie herabsetzen[4]).

Umfangreiche eigene Messungen der Schleiffestigkeit von Glas mit Karborundum als Schleifmittel schienen dieses Ergebnis zunächst zu bestätigen.

Die Untersuchung wurde in der Weise durchgeführt, daß zehn Glaskugeln von je 0,5 cm Durchmesser in einer Kugelmühle mit 5 g Schleifmittel und 20 cm³ Flüssigkeit rotierten und der Abrieb in mg je cm² Oberfläche und je Stunde durch Wägung bestimmt wurde. Nach Anbringung notwendiger Korrekturen erwiesen sich die Werte als gut reproduzierbar. Untersucht wurde eine große Anzahl von Flüssigkeiten sowie Lösungen verschiedener Konzentra-

[3]) Die Angaben der Tab. 1 nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Prof. v. Engelhardt.

[4]) Ramsauer, R., Glastechn. Ber. 22, 205 (1949), insbes. Abb. 2/4, S. 209/210.

Die untersuchten organischen und wäßrigen Lösungen zeigten die Invarianz des Glasabriebs noch deutlicher. Tabelle 3 gibt einige

Tabelle 3
Relativer Abrieb von Glas bei Lösungen in Benzol und Wasser

	Rel. Abrieb
In Wasser, bezogen auf Wasser = 1	
0,2 Gew.% Seifenlösung techn.	~ 1,0
1 Gew.% Na-Sulfonat	1,04
1% Glyzerin	~ 1,00
5% Glyzerin	1,04
1% Phenol	~ 1,00
5% Phenol	1,02
1/2—1% Bohröl	1,08
1 Gew.% Citronensäure	0,90
1 Gew.% Adipinsäure	0,96
10 Gew.% Rohrzucker	1,03
In Benzol, bezogen auf Benzol = 1	
Cetylalkohol 0,01 molar	~ 1,0
Laurinsäure 0,01 molar	1,04
Stearinsäure 0,01 molar	~ 1,0

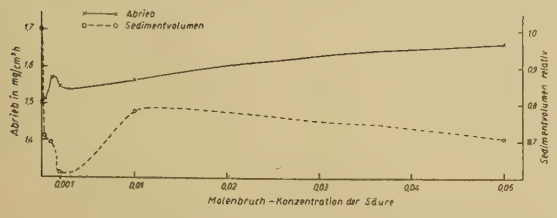


Abb. 1 Stearinsäure in Benzol; Konzentrationsabhängigkeit von Abrieb und Sedimentvolumen an Glas

typische Werte. Selbst organische Fettsäuren in Benzol haben nur einen kaum merklichen Einfluß auf den Abrieb. Abb. 1 zeigt die Kurve der Konzentrationsabhängigkeit des Abriebs von Stearinsäure in Benzol. Die Veränderung des Abriebs ist nicht nur gering, sondern tritt auch keineswegs bei kleinsten Konzentrationen ein, wie es gerade für grenzflächenabhängige Vorgänge bei Fettsäuren sonst typisch ist. Die gleichzeitig dargestellte Kurve der Konzentrationsabhängigkeit des Sedimentvolumens von Glaspulver zeigt bereits einen ganz ausgeprägten Adsorptionseffekt der Fettsäure bei einem Molenbruch von 0,0001, einer Konzentration, bei der der Abrieb noch kaum verändert ist. Der funktionale Zusammenhang zwischen einer mit Herabsetzung der freien Grenzflächenenergie verbundenen selektiven Adsorption einerseits und dem Abrieb andererseits im Sinne der Gl. (1) scheint hier nicht mehr erfüllt.

Diese Problematik erfuhr nun eine ganz neue Beleuchtung durch die Ausdehnung der Untersuchung auf andere Schleifmittel. Die Ergebnisse der mit Korund, Quarzsand, Zirkonsilikat, Borkarbid und Ferrochrom gefundenen Abriebe bei einer Anzahl von Flüssigkeiten gibt Tabelle 2 in Kolonne 2—6.

Die absoluten Werte des Abriebs in mg je cm² und Stunde sind dabei nur bedingt vergleichbar; die verwendeten Schleifmittel zeigen in der Korngröße und Korngrößenverteilung trotz Abstimmung gewisse Unterschiede, die nicht ohne Einfluß auf den Abrieb sind. Die relativen Abriebwerte zeigen deutlich, daß der Flüssigkeitseinfluß auf den Abrieb sehr verschieden ist. Das metallische Schleifmittel zeigt bei den Flüssigkeiten, die bei Karborundum eine Abrieberhöhung gegen Benzol aufweisen, eine deutliche Abriebverminderung. Bei Borkarbid zeigen Petroleum und Terpentin bezogen auf den relativen Abrieb von Benzol = 1 eine Erhöhung, die Alkohole dagegen eine Verminderung des Abriebs. Bei Korund fällt auf, daß die sonst stets gewahrte Reihenfolge Petroleum höher als Terpentin umgekehrt ist.

Eine klare Gesetzlichkeit ist aus den Messungen zunächst nicht herauszulesen; mit Sicherheit aber ergibt sich, daß es nicht erlaubt ist, von der Schleifhärte oder Schleiffestigkeit eines Körpers in einer Flüssigkeit schlechthin zu sprechen. Der Abrieb (als reziproker Wert der Schleiffestigkeit) variiert vielmehr für jedes Schleifmittel in einer ganz spezifischen Weise mit der Flüssigkeit. Es liegt nahe anzunehmen, daß die Flüssigkeit nicht nur die „Härte" des geschliffenen Körpers, sondern ebenso die des schleifenden Kornes beeinflußt. Für eine quantitative Kontrolle dieser Auffassung fehlen aber nicht nur genauere Unterlagen über die Beeinflussung der freien Grenzflächenenergie fester Körper durch Flüssigkeiten, sondern auch nähere Anhaltspunkte über den Wirkungsmechanismus der Flüssigkeit auf die Härte des Schleifkornes. Selbst wenn man voraussetzt, daß für den geschliffenen Festkörper im Prinzip der Zusammenhang zwischen Oberflächenvergrößerung und freier Grenzflächenenergie nach Gl. (1) anwendbar ist, so bleibt doch zu beweisen, daß der Einfluß auf das Schleifkorn quantitativ gleichartig ist.

Die Deutung der Messung ist also zunächst auf relative Qualitäten, wie „härter" und „weicher", angewiesen. Das Ergebnis läßt sich dann so ausdrücken, daß in der Abriebveränderung nur der Unterschied einer Härteveränderung zwischen dem ritzenden und dem geritzten Körper erkennbar ist. Es bleibt in jedem Falle offen, ob dabei der eine Körper durch Herabsetzung der freien Grenzflächenenergie „weicher", oder der andere infolge großer Grenzflächenenergie „härter", oder aber beide bei einer Adsorption nur in einem verschiedenen Grad weicher geworden sind. Wenn in diesem Sinne aus den Werten der Tabelle 2 hervorgeht, daß Karborundum gegen Glas beim Übergang von Benzol zu polaren Flüssigkeiten geringfügig härter wirkt, Ferrochrom aber weicher erscheint, so steht dieses Ergebnis durchaus in Übereinklang mit Abriebmessungen an Metall (Messing, Kupfer) als Festkörper und Karborundum als Schleifmittel, wo beim Übergang von Benzol zu polaren organischen Substanzen das Schleifmittel als wesentlich härter geworden wirkt und eine starke Abrieberhöhung veranlaßt[5]).

Die verhältnismäßige Invarianz des Abriebs bei mit Karborundum geschliffenem Glas deutet sich dann so, daß der Einfluß der Flüssigkeit auf die freie Grenzflächenenergie bei Glas und Karborundum ziemlich gleichsinnig liegt und nur wenig unterschieden ist. Damit wird auch begreiflich, weshalb an

[5]) Vgl. z. B. die Werte von v. Engelhardt in Tab. 1 für Messing, ferner R. Ramsauer a. a. O. Anm. 2, Abb. 3, S. 27.

Glas der bei Metall festgestellte Effekt der Lösungen mit geringsten Zusätzen grenzflächenaktiver Substanzen ausbleibt. Die Adsorption von Stearinsäure an Glas, die in Abb. 1 durch das Absinken des Sedimentvolumens angezeigt ist, hat ganz offenbar auf Siliziumkarbid eine ziemlich gleiche Wirkung. Deutet man den weiteren Kurvenverlauf des Sedimentvolumens zwischen den Molenbrüchen 0,0003 und 0,001 nun aber so, daß hier der Einfluß einer Übermolekülbildung wirksam wird, so würde das heißen, daß Glas und Karborundum gegenüber Stearinsäure überhaupt erst mit dem Auftreten von Übermolekülen an der Grenzfläche eine unterschiedliche Veränderung der freien Grenzflächenenergie zeigen, die zu dem kleinen Maximum des Abriebs Ursache gibt.

Die Menge des Abriebs, das ergeben die vorliegenden Messungen unzweifelhaft, wird nicht aus der Wechselbeziehung „Flüssigkeit —Festkörper", sondern aus der Überlagerung der Einflüsse der Flüssigkeit sowohl auf den Schleifkörper als auch auf das Schleifkorn bestimmt. Aus diesem Grunde können Abriebmessungen auch nur mit Vorbehalt zur Beurteilung des Adsorptionsverhältnisses an Festkörpern herangezogen werden; auf keinen Fall aber darf man hoffen, aus Abriebmessungen die relativen Werte der freien Grenzflächenenergie fester Körper bestimmen zu können.

Eine ausführliche Darstellung der durchgeführten Messungen und die Diskussion möglicher weiterer Einflüsse auf den Schleifvorgang (Kühlwirkung) ist in den Glastechnischen Berichten beabsichtigt.

Zusammenfassung:

Messungen des Abriebs von Glaskugeln bei verschiedenen Schleifmitteln und in verschiedenartigen Flüssigkeiten zeigen, daß die „Schleiffestigkeit" eines Festkörpers nicht nur — wie bisher angenommen — von dem Einfluß der Flüssigkeit auf die freie Grenzflächenenergie des geschliffenen Körpers, sondern gleichzeitig von einem Einfluß der Flüssigkeit auf das Schleifkorn abhängt. Die Überlagerung beider Wirkungen führt zu einer gegenüber Metall auffallenden Invarianz der Schleiffestigkeit von Glas in Bezug auf die Flüssigkeit. Aus den Messungen folgt weiter, daß die Bestimmung der Schleifhärte oder Schleiffestigkeit keinen eindeutigen Aufschluß über die Adsorption von Flüssigkeiten an festen Grenzflächen zu geben vermag und Abriebmessungen daher auch nicht zur relativen Bestimmung der freien Grenzflächenenergie fester Körper herangezogen werden können.

Aus der Geologischen Abteilung des Forschungsinstituts des Museo Argentino de Ciencias Naturales „Bernardino Rivadavia" Buenos Aires

Eine Mikroküvette zur Messung der Kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit des Sols

Von M. Tschapek und R. E. Ruhstaller

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Mai 1950)

1. Die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit kann sowohl für eine isolierte Partikel mit Hilfe des Mikroskops (Ultramikroskops), wie auch für das zusammenhängende Sol („wandernde Grenzschicht") bestimmt werden.

Die erstere Methode wird zum Unterschied von der zweiten (der Kataphorese oder Elektrophorese) als Mikrokataphorese bezeichnet. Da die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Partikeln etwa $\simeq 2—5 \cdot 10^{-4}$ cm sek.$^{-1}$ · Volt^{-1} beträgt, ergibt sich, daß die Elektrophorese, um sichere Resultate zu erzielen, nicht unter 30 Minuten dauern darf. Eine längere Anlegung der Gleichspannung läßt elektrolytische Produkte entstehen, die einen erheblichen Einfluß auf den Wert der Wanderungsgeschwindigkeit ausüben können. Deshalb muß man reversible Elektroden und Agar-Agar-Röhren mit KCl anwenden. Außerdem erreicht man wegen der Diffusion von Partikeln nicht immer eine scharf gezogene Grenze zwischen dem Sol und der Überschichtungslösung.

Ein anderes unerquickliches Ergebnis besteht in der Zusammensetzung der oben erwähnten Überschichtungslösung. Die Auswahl dieser Lösung wird von den folgenden Bedingungen begrenzt: a) ihre elektrische Leitfähigkeit muß gleich jener des zu untersuchenden Sols sein; b) ihre chemische Zusammensetzung muß so ausgewählt werden, daß kein Diffusionspotential an der Grenze mit dem Sol entsteht und auch die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikeln nicht beeinflußt werden. Man kann diese Bedingungen mehr oder weniger gut erfüllen, wenn man als Überschichtungslösung das Ultrafiltrat des Sols verwendet. Rein theoretisch gesehen kann aber das Ultrafiltrat nicht dieselben Eigenschaften wie jene des Sols aufweisen. Erstens besitzen die Partikeln eine von dem Dispersionsmittel verschiedene Leitfähigkeit; zweitens entsteht bei der Ultrafiltration Donnansches Gleichgewicht. Trotzdem gewährt die Verwendung des Ultrafiltrats unter Beifügung des Elektrolyts stets viel genauere Daten als die von künstlich ausgewählten Lösungen. Das Problem der guten Auswahl der Überschichtungslösung ist schon oft diskutiert worden. Ohne es abermals analysieren zu wollen, weisen wir auf die Arbeiten von E. Kruyt,

E. v. Willigen[1]), A. Tiselius[2]) und I. Mukerjee[3]) hin. Je größer die Verdünnung des Sols ist, umso ähnlicher werden auch die Eigenschaften von Sol und Ultrafiltrat.

Die durch die Mikrokataphorese erhaltenen Resultate sind weitaus sicherer, jedoch bedarf es bei dieser Methode eines Ultramikroskops, denn mit einem gewöhnlichen Mikroskop können nur die Partikeln von sehr begrenzten Dimensionen aufgenommen werden, die von der Dichte der Substanz abhängen. So schwanken sie für Substanzdichten 2,6 zwischen 0,1 μ und 0,5 μ für die Substanzdichten, die nahe jener des Wassers liegen, zwischen 0,1 μ und 10 μ.

Der sehr vervollkommnete Apparat von A. Tiselius ist wegen seines hohen Anschaffungspreises nicht immer erreichbar. (Preis etwa 15.000 US- $).

2. Um die Beobachtungszeit zu verkürzen, führt man die Elektrophorese des Sols unter dem Mikroskop durch, und so kann die Methode, die hier vorgelegt wird, „Die Mikrokataphorese des Sols" genannt werden.

Mit der Erhöhung der Meßgenauigkeit der Geschwindigkeit durch Beobachtung der wandernden Grenzschichten wird sich die Beobachtungsdauer verringern, was den direkten Gebrauch von Platin-Elektroden gestattet. Mit einer 20-fachen Vergrößerung wird die Beobachtungszeit bis auf 2—3 Minuten verringert. Die ausgearbeitete Methode bietet nun folgende Vorzüge im Hinblick auf die sonst allgemein angewandte Kataphorese:

a) die Möglichkeit des direkten Gebrauches von Platin-Elektroden, da die Bestimmung nur 2—3 Minuten dauert.

b) die Erzielung eines klar gezogenen Grenzstriches zwischen dem Sol und der Überschichtungslösung.

c) die geringere Kapazität der Küvette, die es ermöglicht, kleine Volumen des Sols und des Ultrafiltrats anzuwenden.

d) ihr niedriger Anschaffungspreis.

Das Wesentliche dieser Methode besteht in der Herstellung einer neuen Mikroküvette für die Elektrophorese des Sols unter dem Mikroskop. Auf eine „Perspex"-Platte[4]), Größe 3 × 6 cm und 1,6 mm Dicke, klebt man mit Hilfe der Perspexlösung in Chloroform eine Platte in Form eines U-Schnittes auf. Die Seiten durchschneidet man in einer Entfernung von 1,5 cm von oben an gerechnet, so daß zwischen ihnen ein schmaler Schlitz von F ~ 0,02 cm verbleibt (Abb. 1).

In einer Entfernung von etwa 0,5 mm von oben nach unten gerechnet, läßt man die Elektro-

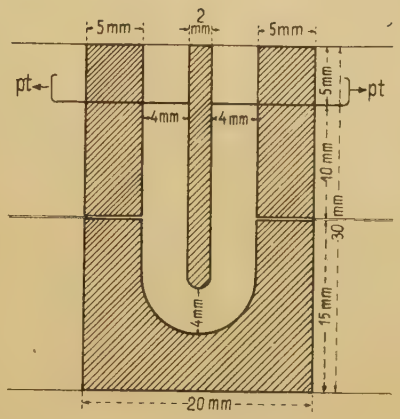


Abb. 1 Aufsicht der Küvette

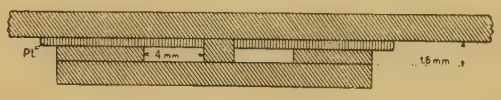


Abb. 2 Küvette von oben

den herunter. In der Mitte klebt man ein Plättchen von etwa 2 mm an und zwar so, daß die Breite der Küvette in ihrer ganzen Ausdehnung gleich ist. Darauf klebt man mit derselben Lösung ein anderes Plättchen an, das das „U" mit seiner mittleren Teilungsplatte ganz zudeckt. So erhält man eine Küvette in Form eines U mit einem Querschnitt von 1,6 × 4 mm (Abb. 2).

Den unteren Teil der Küvette füllt man mit Sol mit Hilfe einer feinen Pipette und schließt ihn beiderseits mit einem mit Vaselin bestrichenen Plättchen aus Zelluloid. Das über die Plättchen ausgetretene Sol wird mit derselben Pipette und mit Filterpapier weggenommen, und dann werden beide Schenkel mit Ultrafiltrat gefüllt. Der Füllvorgang selber verlangt jedoch eine gewisse Praxis. Luftblasen in der Küvette müssen vermieden werden, weil sie sonst den Spannungsabfall verändern können.

Sobald nun diese Vorarbeiten verrichtet sind, legt man die Küvette auf den Mikroskoptisch, indem man ihr eine vertikale Lage gibt. Nun zieht man beide Plättchen gleichzeitig weg, worauf auf dem Beobachtungsfeld des Mikrometers die Trennungslinie der Phasen in beiden Schenkeln erscheint, und schaltet sofort den Gleichstrom ein. Befinden sich die Grenzen nicht in derselben Höhe, so kann man sie durch eine entsprechende Einschaltung des Stroms nivellieren.

3. Die Bestimmung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit kann bei konstanter Distanz (h) und variabler Zeit (t), vorgenommen werden. Nachdem man das konstante h mit dem Okularmikrometer festgelegt hat, bestimmt man die Zeit, während welcher die Grenze des Sols jene Entfernung durchläuft (in dem einen der Schenkel nach oben zu, und in dem anderen nach unten). Hat man die gewünschte Distanz

[1]) Kolloid-Z. **44**, 22 (1928).
[2]) Kolloid-Z. **85**, 129 (1929).
[3]) Proc. Roy. Soc. (London) A. **103**, 102 (1923).
[4]) Das sogenannte „Perspex"-Material, ähnlich dem „Luzit" der Firma E. J. du Pont in USA., das in Argentinien von der Firma Duperial „Industria Química Argentina" hergestellt wird.

(h) erreicht, kehrt man die Richtung des Stroms um, und das Sol beginnt nun, sich in der entgegengesetzten Richtung zu verlagern.

Da die Geschwindigkeit des Anstiegs in dem einen Schenkel der des Abstiegs in dem anderen nicht gleich ist, kann die mittlere Geschwindigkeit (U_1) durch die Verlagerung des Ausgangspunkts bestimmt werden, was mittels einer vertikalen Bewegung der Küvette im Verhältnis zum Okularmikrometer leicht zu verwirklichen ist.

$$U_1 = \frac{h}{2t_1} \text{ (cm sec}^{-1}\text{)}$$

Die entgegengesetzte Bewegung des Sols, d. h. die in Richtung zur Nivellierung der Standdifferenz der Säulen, wird eine viel größere Geschwindigkeit haben und auch manchmal in jedem Schenkel verschieden sein. Die mittlere Bewegungsgeschwindigkeit in dieser Richtung ist:

$$U_2 = \frac{h}{2t_2} \text{ (cm sec}^{-1}\text{)}$$

(t_2 — die Zeit der Nivellierung der Säulen). Die wirkliche Durchschnittsgeschwindigkeit der Bewegung wird also:

$$U = \frac{1}{2}(U_1 + U_2) = \frac{h}{4}\left(\frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2}\right) \text{ (cm sec}^{-1}\text{)}$$

betragen.

Man kann die Grenze mehrmals hin und her laufen lassen, indem man den Stromlauf umpolt, jedoch tunlichst nicht häufiger als zweimal, da sich sonst eine diffuse Grenzschicht ergeben kann. Man sollte dann besser die Küvette mehrmals füllen. Im allgemeinen ist aber die Reproduzierbarkeit so gut, daß eine mehr als dreimalige Wiederholung nicht notwendig ist. Der Wert h kann zwischen 1 und 2 mm schwanken, und die notwendige Zeit wird ungefähr 2 Min. ausmachen. Sie hängt natürlich vom Sol ab.

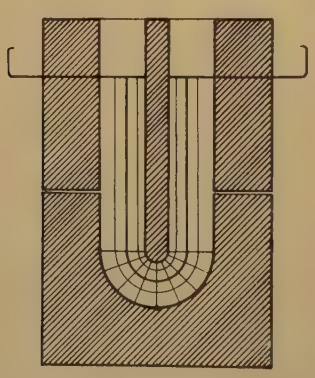


Abb. 3 Zur Feldstärkebestimmung

Die Feldstärke wurde einfach durch eine Division von E durch l bestimmt. Wir bedienten uns einer Spannung von 12 Volt, und damit einer Feldstärke von 3 V · cm^{-1} (l gleich 4 cm). (Der l-Wert hängt von der Küvettengröße ab.) Die durch den Strom hervorgerufenen Temperaturänderungen stören nicht, so daß man den Wert von η bei Umgebungstemperatur nehmen kann.

Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit wird mit der Formel $u = U\frac{l}{E}$ bestimmt.

hier ist: u — die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit (in cm^2 · sek^{-1} · Volt^{-1});
U — die Geschwindigkeit (in cm sek^{-1})

Den Wert des ζ-Potentials berechnet man mit der Helmholtz'schen Formel:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta U l}{D E} = \frac{4\pi\eta u}{D} \text{ (Volt)}$$

Wenn man die Werte von π, D und die der Übergangskoeffizienten vom c·g·s- und ESE-System zu den praktischen Einheiten einführt, so ergibt sich:

$$\zeta = 1{,}40 \cdot 10^7\, u\, \eta \text{ (m Volt)}$$

wo: ζ = das elektrokinetische Potential (in mV);

η = die Viskosität des Wassers (in cm^{-1} · g · sek^{-1});

u = die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit (in cm^2 sek^{-1} · Volt^{-1})

4. Diese Methode wurde für Tonerden und Böden ausgearbeitet, kann aber auch für andere disperse Substanzen verwendet werden, die stabile und nicht-hyaline Sole geben. Die Konzentration des Sols muß nur derart sein, daß man leicht seine Verlagerungsgrenze mit dem Mikroskop beobachten kann. Die ausgeführten Versuche haben bewiesen, daß die günstigsten Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,5% liegen, man kann aber auch mit verdünnteren Lösungen arbeiten. Die Methode ist anwendbar für Sole und auch für solche Suspensionen, deren Partikeln etwa die Größe von 0,5 Mikronen nicht überschreiten. Bei organischen Substanzen kann man jedoch immerhin bis zu 10 Mikronen gehen.

Nachstehend werden nun die Resultate des ζ-Potentials für 3 Tonerden der Argentinischen Republik angeführt. Da die Feldstärke einen großen Einfluß auf die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit ausübt, hat man Messungen in drei verschiedenen Küvetten angestellt. Mit Hilfe dieser Experimente sollte festgestellt werden, bis zu welchem Grade man einen konstanten Querschnitt der Küvette innehalten konnte,

Tabelle 1
Elektrokinetisches Potential in Millivolt

Tone	Bentonite			„Beatriz“			Eisenhaltiger		
	Küvette			Küvette			Küvette		
Versuchsnr.	N 1	N 2	N 3	N 1	N 2	N 3	N 1	N 2	N 3
1	29,12	31,42	31,11	32,25	32,33	32,64	25,45	25,13	24,98
2	30,35	31,17	31,63	31,63	32,33	32,64	24,98	25,75	24,83
3	32,49	31,57	31,11	32,09	31,33	32,64	24,37	24,22	24 83
Durchschnittlich	30,65	31,38	31,28	31,99	31,99	32,64	24,93	25,03	24,88
Allgemeiner Durchschnitt		31,10			32,21			24,95	

1. Alle Tone hat man durch die Zufügung von NaOH auf $p_H = 7$ gebracht.
2. Ursprung der Tone:
   a) Bentonite eigenes Herkunftsland (Mendoza);
   b) „Beatriz“ stammt von gleichnamigem Bergwerk des Territoriums von Neuquén;
   c) Eisenhaltiger Ton wurde von Dr. A. E. Riggi in Paso de los Libres (Corrientes) gesammelt.

Tabelle 2
Elektrokinetisches Potential in Millivolt

Tone	Mit der Mikrokataphorese[1]) nach Tiselius Einzelpartikel	Mit der „Mikrokataphorese des Sols“[2]) „wandernde Grenzschicht“
Bentonite	30,94	31,16
„Beatriz“	31,91	32,00
Eisenhaltiger Ton	27,44	24,81

[1]) 30 Bestimmungen in einer Tiefe von 0,2113 der Kammerhöhe.
[2]) Durchschnitt der drei Küvetten; die Überschichtungsflüssigkeit ist Ultrafiltrat.

da es ja notwendig ist, daß der Querschnitt der Küvette konstant bleibt. Es ist aber auch interessant, diese Methode mit jener der Mikrokataphorese zu vergleichen.

Die vorgelegten Daten veranschaulichen in eindeutiger Weise, daß diese einfache und handliche Methode übereinstimmende Resultate zu erzielen erlaubt.

Die Autoren sprechen ihren wärmsten Dank dem Chef der Abteilung Geologie des Naturwissenschaftlichen Museums von Buenos Aires (Museo Argentino de Ciencias Naturales „Bernardino Rivadavia“) Herrn Lic. Geol. J. R. Cuomo für sein dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse und für die geleistete Hilfe aus.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L, Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Angewandte Chemie, Hann.-Münden

Polarographische Charakterisierung hochmolekularer Naturstoffe

Von E. Pfeil und W. Kanngiesser

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 2. November 1950)

Durch frühere polarographische Untersuchungen über Viruseiweiß und andere Proteine von E. Pfankuch u. K. Hagenguth[1]) angeregt, wurde die polarographische Diagnose von Kartoffelviroseu versucht. Die hier berichteten Anfänge dieser Untersuchungen lassen die Erfolgsaussichten noch nicht beurteilen. Zunächst wurde mit üblicher kathodischer Schaltung der Tropfelektrode gearbeitet. Säfte von gesunden und kranken Blättern und Knollen waren so nicht befriedigend zu differenzieren. Auch die kathodische

[1]) Pfankuch, E. und K. Hagenguth, Bioch. Z. **313**, 1 (1942).

Aufnahme von verschiedenen Proteinen in aqua dest. ergab nur wenig charakteristische Stufen. Es wurde deswegen nach einem neuen Verfahren gesucht und dabei festgestellt, daß die anodische Schaltung der Tropfelektrode für unsere Zwecke verschiedene versuchstechnische Vorteile hat. Bisher sind bei anodischer Schaltung der Tropfelektrode u. a. die Halbstufenpotentiale von Cl', Br', OH' und die Doppelstufen von J' bekannt[2]). Nimmt man Pepsin, Gelatine, Globin oder andere hochmolekulare Stoffe anodisch auf, so erhält man statt der mehrstufigen Kurven, die sich bei kathodischer Aufnahme dieser Stoffe infolge metallischer Verunreinigungen ergeben, eine völlig gerade Linie, d. h. man ist in diesem Fall von solchen Störungen unabhängig. Man kann also aus etwaigen Stufen mit sehr viel größerer Sicherheit auf die Art und Beschaffenheit eines Präparates schließen.

Da nun bei Aufnahme der untersuchten Stoffe in Aqua dest. keine Abweichungen von der Geraden auftraten, wurden andere Medien gesucht. Es zeigte sich, daß z. B. n/50 Salzsäure, die normalerweise bei 0,6 Volt nur eine Stufe hat, in Gegenwart von Proteinen bei 0,3 Volt eine zweite Stufe zeigt, die typisch für Proteine zu sein scheint, denn sie tritt in genau gleicher Weise bei Gelatine, Albumin, Kasein, Globin u. a. auf, während z. B. Kartoffelstärke oder Methylzellulose erst oberhalb 0,6 Volt zusätzliche Stufen haben.

Es wurde nun aus verschiedenen Gründen vermutet, daß bei Aufnahme derartiger Stoffe in HBr oder HJ noch stärkere Differenzierungen möglich sein würden. In Bestätigung dieser Annahme wurden unter Zusatz von verdünntem HJ für Edestin, Gelatine, Kasein, β-Laktoglobulin, Serumalbumin, γ-Globulin, Fibrinogen oder Globin typische Kurven, d. h. Abweichungen von der HJ-Grundlösungskurve gefunden, die teils in zusätzlichen Stufen, teils in einer Abschwächung oder Verstärkung einer der beiden HJ-Stufen bestanden. Niedermolekulare Verbindungen wie Aminosäuren geben außer Cystin den Effekt nicht. Die Veränderungen sind jedoch nicht an die Anwesenheit von Cystin im Eiweiß gebunden, denn erstens verändern teilweise auch cystinhaltige Proteine die Grundlösungskurve nicht und zweitens geben auch cystin- und schwefelfreie Stoffe wie Nukleinsäure, verschiedene Polysaccharide (Mannan, Galaktan, Carubin), Polyuronsäuren wie Pektin, ferner z. B. auch Tannin ähnliche, jedoch in jedem Fall typische Veränderungen der doppelstufigen HJ-Grundlösungskurve. Eine starke Verformung geben auch Peptone, während ein Tetrapeptid aus Glykokoll nur eine schwache Verflachung der zweiten HJ-Stufe bewirkte.

Die Aufnahmen wurden mit dem Leybold-Polarographen mit einer Empfindlichkeit von $^1/_{2700}$ und einer Spannung von 4 Volt durchgeführt. Die Präparate waren über $CaCl_2$ getrocknet. Stoffe wie Gliadin und Nukleinsäure können in einer Harnstofflösung, hierin unlösliche Verbindungen auch in Essigsäure oder Formamid aufgenommen werden. Die Substanz wird zu diesem Zweck in der unten angegebenen Konzentration in einem Gemisch von 1 ccm n/10 H_2SO_4 mit 1 ccm n/12,5 KJ und 3 ccm destilliertem Wasser (oder einem der genannten Lösungsmittel) gelöst.

Die Anwendung der Methode zur Differenzierung von Proteinpräparaten aus gesunden und virus-

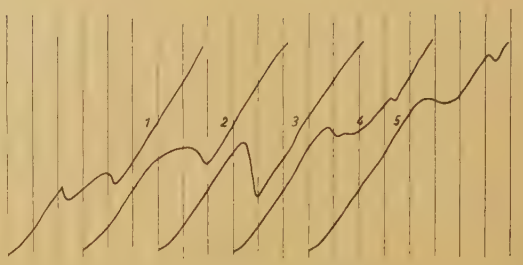


Abb. 1. 0,2%-ige Lösungen. 1. Grundlösung, 2. Tylose, 3. Salepmannan, 4. Lupinengalaktan, 5. Pepton

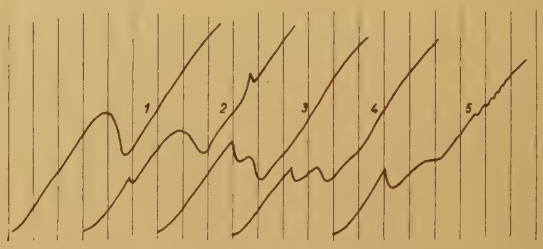


Abb. 2 0,1%-ige Lösungen. 1. Gelatine, 2. β-Laktoglobulin, 3. Carubin, 4. Stärke, 5. Pektin

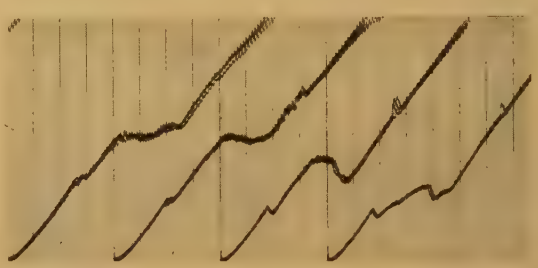


Abb. 3. β-Laktoglobulin in 0,4; 0,2; 0,1 und 0,5% Konzentration [verkleinerte Originalaufnahme]

kranken Kartoffeln ergab zunächst völlige Identität der beiden aufgenommenen Präparate. Der Grund hierfür dürfte kaum darin liegen, daß bei Gegenwart mehrerer hochmolekularer Stoffe die beobachteten Effekte nicht mehr in gleichem Sinne eintreten, denn z. B. bei einem Gemisch von Kartoffelstärke, Gelatine und Methylzellulose, die in n/50 HCl aufgenommen waren, trat jede Stufe der reinen Stoffe klar hervor. Ferner wurde einem γ-Globulin 6% Nukleinsäure zugesetzt, eine Menge, die der Nukleinsäurekonzentration im Tabakmosaik-Virus entspricht. Es tritt dann eine starke Vertiefung der ersten HJ-Stufe auf. Die Versuche zur polarographischen Differenzierung und Diagnose der Kartoffelvirosen sollen deshalb mit dem Ziele fortgesetzt werden, nach entsprechend starker Anreicherung des Viruseiweiß in Präparaten aus kranken Knollen polarographisch Differenzierungen zu Präparaten aus gesunden Knollen zu finden, die auf analoge Weise gewonnen worden sind.

Für die freundliche Überlassung von β-Laktoglobulin möchten wir Herrn Prof. Linderstrøm-Lang (Kopenhagen) und für die Polysaccharide Herrn Prof. Deuel (Zürich) nochmals bestens danken.

[2]) Revenda, J., Collection Czechoslow. Chem. Commun. **6**, 453 (1934); J. M. Kolthoff u. C. S. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1405, 2732 (1941).

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg

Die Abschätzung thermodynamischer Kenngrößen, insbesondere bei binären Lösungen, aus dielektrischen Messungen

Von F. H. Müller

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Dezember 1950)

Bekanntlich findet man, wenn man mit einer den Gesetzmäßigkeiten der Elektrostatik entsprechenden Additionsregel rechnet, für fast alle binären Gemische Abweichungen von dieser Regel. Es sollten die Ausdrücke

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\text{ (bzw. P)};\quad \text{bei unpolaren: } \frac{r^2-1}{r^2+2}\text{ (bzw. R)} \tag{1}$$

additiv sein. Bei polaren Substanzen treten außerordentlich deutliche Differenzen auf, aber auch die Refraktionen sind fast nie streng additiv.

Diese Abweichungen beruhen auf einer gegenseitigen Beeinflussung der vermischten Molekeln, auf gegenseitiger energetischer Verkoppelung und aus daraus resultierenden Ordnungszuständen. Alle Betrachtungen über das innere Feld beruhen tatsächlich auf Berücksichtigung eben dieser Flüssigkeitsstrukturen.

Die thermodynamischen Größen Gibbssche freie Energie G, Enthalpie H, Entropie S usw. andererseits sind ebenfalls Funktionen der energetischen Verkoppelung und des Ordnungszustandes in einer Substanz. Bei Mischung sollten sie sich nach gewissen Regeln zusammensetzen, die man anschreiben kann, falls die Mischung ideal ist. Man hat nun auch die Differenzen gegenüber diesen errechneten Größen für eine Reihe von Substanzen bestimmt und erhält so die thermodynamischen Zusatzgrößen (excess) ΔG^{ex}, ΔH^{ex}, $T\cdot\Delta S^{ex}$. Diese sind für die reinen Komponenten, auf die man sich bei dieser Berechnung bezieht, definitionsgemäß null und zeigen für die Mischung irgendeinen mehr oder weniger einfachen, aber glatten Verlauf (Abbildung 1 als Beispiel), wobei der „Exzess" der Gibbsschen Funktion meist nahezu symmetrisch ist[1]). Man pflegt die Lösungen sogar hiernach in Typen einzuteilen[2]). Auch kann man gewisse Schlüsse auf die Flüssigkeitsstruktur aus ihnen ziehen.

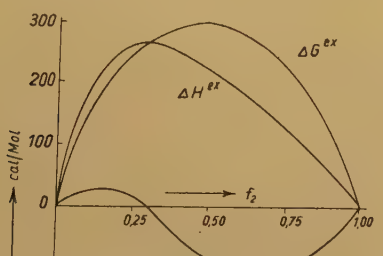


Abb. 1 Thermodynamische Exzesskurven von Benzol-Methylalkohol als Funktion des Molenbruchs

So ist z. B. ein positiver Entropieexzess nur so deutbar, daß in den reinen Komponenten ein ziemlich hoher Ordnungszustand existiert, der durch Beigabe der anderen Komponente teilweise zerstört wird[3]).

Bei Vergleich der bisher bekannten, infolge der experimentellen Schwierigkeiten noch geringen, Zahl von an ca. 20 Systemen vermessenen thermodynamischen Exzesskurven mit dem Verlauf von Molekularpolarisationen zeigt sich eine auffallende Analogie im Typus[4]). Diese dürfte auf einen inneren Zusammenhang hindeuten, der — da ja beide Abweichungen letzten Endes mit energetischen Verkoppelungen und Ordnungszuständen in der Flüssigkeit zusammenhängen — auch bestehen müßte.

Ein Material mit der DK ε erfährt im elektrischen Feld $\mathfrak{E}$ Änderungen der freien Energie, inneren Energie und Entropie[5]) gemäß[6]):

$$\Delta F_{el}=\varepsilon\frac{\mathfrak{E}^2}{8\pi};\quad \Delta U_{el}=\left(\varepsilon+T\cdot\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)\frac{\mathfrak{E}^2}{8\pi};\quad \Delta S_{el}=\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\cdot\frac{\mathfrak{E}^2}{8\pi} \tag{2}$$

Entropieänderungen sind also nur dann vorhanden, wenn die DK einen temperaturabhängigen Anteil besitzt. Gemeinhin nimmt man an, daß in einer, insbesondere polaren, Flüssigkeit eine solche stets negativ sein muß, da durch Orientierung der Dipole eine mittlere Ordnung erzeugt wird. Besteht jedoch schon ein gewisser Ordnungszustand, so kann die bestehende Ordnung durch Umklappen einzelner Dipole auch im gegebenen Falle verringert werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der DK kann man nun von vornherein beurteilen, welcher Fall vorliegt. Diese Überlegung zeigt, daß die in (2) angeschriebenen Größen tatsächlich auf Verkoppelung und Ordnungszustand ansprechen.

Diese angeschriebenen Größen (2) verschwinden jedoch nicht für die reinen Komponenten. Um also zur gleichen Darstellung wie bei den Exzessgrößen zu gelangen, muß man zur Differenzbildung gegenüber solchen Werten übergehen, die nach dem entsprechenden Additionsgesetz aus den Werten der reinen Komponenten errechenbar sind.

---

[1]) Haase, R., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. (im Druck).

[2]) Siehe z. B. E. A. Guggenheim, Thermodynamics (Amsterdam 1949). Einteilung zuerst von K. H. Meyer, s. auch die Arbeiten von Scatchard.

[3]) Jost, W., Z. Naturforschung **1**, 576 (1946).

[4]) Diese Tatsache fiel dem Verfasser auf, als er bisher die erstmals von R. Haase gesammelten bekannten Exzeßkurven sah.

[5]) Fröhlich, H., Dielectrics, 9 ff. (Oxford 1949).

[6]) G und F, wie auch H und U unterscheiden sich nur durch das Glied PV.

Man kann hierzu z. B. die Additivität der Größen (1) verwenden[7]).

Führt man die genannte Operation z. B. für eine Alkohol-Benzol-Mischung aus, so erhält man z. B. für $\Delta S_{el}^{theor} - \Delta S_{el}^{exp}$ den in Abb. 2 gezeichneten Verlauf, bei dem die typische Unsymmetrie genau so auftritt wie bei $T\,\Delta S^{ex}$ für alkoholhaltige Gemische. Leider konnten wir bis jetzt Messungen mit allen notwendigen Angaben zur Umrechnung nicht für eins der thermodynamisch bekannten Systeme finden. Die vorläufige Durchmusterung der publizierten Daten ergab aber, daß stets Kurven mit dem erwarteten Verlauf, d. h. mehr oder weniger ausgeprägt s-förmig, je nach dem Alkohol und der anderen Komponente, auftreten. Unpolare Mischungen, deren Daten nur bei einer Temperatur zugänglich sind, und die daher nur den zum Verlauf von ΔG^{ex} etwa analogen Verlauf ΔF_{el} zu ermitteln gestatten, ergaben für nahezu ideale Mischungen (CCl_4—C_6H_6) auch eine ΔF_{el}—Differenz null für alle Konzentrationen (ideale Additivität der Refraktionen), für nicht ideale Systeme dagegen eine deutliche Abweichung in der erwarteten Richtung.

Die Absolutwerte der Größen ΔF_{el}, ΔU_{el}, $T\Delta S_{el}$ hängen aber noch von dem Wert $\mathfrak{E}$ ab, für den sie berechnet werden. Für $\mathfrak{E} = 1$ e. s. E. $= 300$ Volt/cm sind sie um etwa den Faktor 10^8 in cal/mol ausgedrückt zu klein[8]). Dieser Faktor würde bedeuten, daß $T\Delta S^{ex}$ und $T\left(\Delta S_{el}^{theor} - \Delta S_{el}^{exp}\right)$ dann von gleicher Größenordnung werden, wenn man letztere für Feldstärken berechnet, die den mittleren Werten der in einer Flüssigkeit herrschenden molekularen Feldstärke ($\mathfrak{E} \sim 3{,}10^6$ Volt/cm)[9]) entsprechen.

Man kann also sagen, daß aus dielektrischen Messungen sich Kurven errechnen lassen, die mindestens qualitativ den Typus der thermodynamischen Exzessgröße haben. Selbst wenn der Mittelwert der molekularen Feldstärke in Abhängigkeit von der Mischung um eine 10-Potenz variiert, ändern die Kurven ihren Typ nicht. Läßt sich $\overline{\mathfrak{E}^2}$ plausibel abschätzen, so sollte die quantitative Umrechnung der dielektrischen auf die thermodynamischen Daten möglich sein. Ist dies nicht der Fall, so ergibt sich aus dem Vergleich eine interessante Möglichkeit zur Ermittelung von $\overline{\mathfrak{E}^2}$, also der mittleren molekularen Felder in der Substanz.

[7]) Konzentrationsmaß und Form von (1) muß zusammenpassen, z. B. Volumenbrüche und $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$.

[8]) Die elektrischen Werte müssen auf Mol und cal umgerechnet werden.

[9]) Die mittleren Feldstärken sind auch in unpolaren Flüssigkeiten noch von ungefähr gleicher Größenordnung; denn die Beiträge zur Kohäsion durch Dispersionskräfte sind oft ebenso groß wie die durch Dipolkräfte. Nur die Abstandsfunktion ist eine andere.

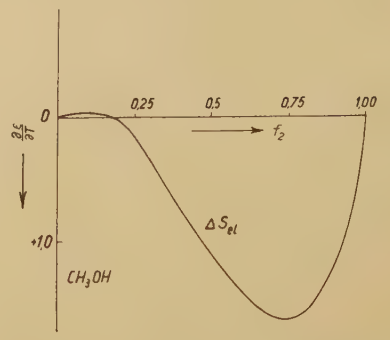


Abb. 2 Differenzwerte entsprechend den Entropie-Änderungen bzw. $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$ ($\sim \Delta S_{el}$) im Feld 1 e. s. E. für Benzol- und n-Butylalkohol als Funktion des Molenbruchs, berechnet aus Messungen von C. P. Smyth und W. N. Stoops, s. J. Am., Chem. Soc. **51** 3312 (1929) (Ordinatenmaßstab $\times$ 1/20)

Fragt man nach dem physikalischen Sinn in beiden Fällen, so kann man diesen kurz folgendermaßen präzisieren:

Die thermodynamischen Messungen, bei denen aus Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung im Gleichgewicht beispielsweise die chemischen Potentiale der beiden Komponenten als Funktion von Zusammensetzung und Temperatur bestimmt werden, tasten Verkoppelung und Ordnungszustand durch Änderung der Temperatur und Hinzufügen einer kleinen Menge Molekeln der einen Sorte ab.

Bei den dielektrischen Messungen wird die Verkoppelung (Festigkeit im Verband der übrigen Moleküle) und der Ordnungszustand abgetastet, in dem man mit einem äußeren Meßfeld statt mit den Feldern der hinzugefügten Moleküle der einen Komponente an der Struktur herumzupft und die Reaktion (DK und -Temperaturabhängigkeit) bestimmt. (Die Notwendigkeit des Umrechnungsfaktors wird damit zugleich plausibel). Und in beiden Fällen werden hier nur, durch Differenzbildung, die Abweichungen gegen das ideale Mischverhalten (also für ungefähr gleich große und kugelige Wechselwirkungen $^1/_2 = {}^1/_1 = {}^2/_2$) betrachtet.

Abschließend wäre zu sagen, daß die Auswertung der hier skizzierten Zusammenhänge, selbst, wenn sie nur qualitative und nicht quantitative Aussagen über die Exzessgrößen zuläßt, 1. zu einer raschen Vermehrung der qualitativen Übersicht bei der thermodynamischen Klassifizierung von Lösungen führt und 2. bei gemessenen Exzeßgrößen Abschätzung des mittleren molekularen Feldes gestattet. Darüber hinaus aber scheint sich auf diesem Wege auch eine Möglichkeit zu ergeben, die Abweichung von G, H und S in reinen Flüssigkeiten vom idealen Flüssigkeitszustand abzuschätzen. Ein besonders interessantes Anwendungsfeld werden ferner Kolloide und Hochpolymere darstellen.

Die hier skizzierten Überlegungen sollen a. a. O. (Z. phys. Chem.) ausführlicher dargestellt werden.

Patentberichte

Mischen, Rühren, Homogenisieren und Emulgieren

Von B. Waeser (Kollmar|Holstein)

(Eingegangen am 26. September 1950)

Will man einen Gesamtdurchschnitt durch dieses für die Kolloidtechnik so wichtige Gebiet in apparativ-technischer und patentrechtlicher Beziehung legen, dann muß man auch bereits auf dem Markt befindliche Neukonstruktionen und die Nebengebiete der Emulgiermittel, der Emulsionstrennung, der Extraktion, der Flotation und der Schaumbekämpfung erwähnen. Es ist unmöglich, selbst bei Ausscheidung aller „grober" Mischer, Rührer und Kneter eine vollständige Aufzählung der in die Tausende gehenden Patente und Arbeiten zu geben. Eine solche ist auch nicht beabsichtigt. Es mag genügen, einige wichtige Einzelheiten herauszugreifen, die die Entwicklungsrichtung kennzeichnen, der Praxis die Arbeit erleichtern und der Theorie vielleicht Anregungen geben sollen. Wir unterscheiden dabei folgende ineinander übergehende Abschnitte: I. Technische Neukonstruktionen, II. Neue Emulgatoren, III. Apparatur-Patente und IV. Verschiedenes.

I. Technische Neukonstruktionen

In der Studie von H. Walther, „Pulverdispersionen in bituminösen Stoffen", S. 59—60 (Berlin 1949), findet sich ein besonders instruktiver Vergleich über den Einfluß der Mischungsart auf die Haltbarkeit von Emulsionen. Walther hat 50% Schiefermehl im Labor in Steinkohlenweichteerpech innig von Hand eingerührt und dabei stets die auch theoretisch vorauszusehende Steigerung des Erweichungspunktes von 14—15 Grad gefunden. In einem 5000 kg-Rührwerk mit liegender Welle und spiralig angeordneten Schlägern betrug diese Steigerung unabhängig von der Mischdauer nur 7—9 Grad, dagegen ließ sich bei halbtechnischen Versuchen mit einem geschickt konstruierten Kreiselmischer bereits innerhalb weniger Minuten gleichfalls die Erhöhung des Erweichungspunktes von 14—15 Grad erreichen. Auf eine russische Veröffentlichung von W. M. Kafarow, „Durchmischungsprozesse in flüssigen Medien", 1949, und einen Beitrag von Coulson und Maitra über das Mischen fester Teilchen (Ind. Chemist chem. Manufacturer **26**, 1950, 55) sei einleitend ebenso verwiesen.

Noch bis vor kurzer Zeit waren wir hinsichtlich neuer Informationen im wesentlichen auf die periodischen Berichte in ausländischen und vereinzelt auch in deutschen Zeitschriften angewiesen (Rushton: Ind. Engng. Chem. **38**, 12; 1946; **39**, 30, 1947; **40**, 49, 1948; **41**, 61, 1949; Appell: Chim. et Ind. **57**, 241, 1947; Walter: Angew. Chem. B **19**, 85, 1947; Gunderman, Seifen- Öle- Fette-Wachse **76**, 284, 335, 1950). Inzwischen haben insbesondere die verschiedensten Messen (Frankfurt a. Main, Leipzig, Hannover), die Dechema-Informationstagung 1949 und die Achema 1950 unser Blickfeld erweitert, so daß es möglich geworden ist, das Gebiet zu übersehen. Todtenhaupt (Chem.-Ing. Techn. **21**, 351, 1949) weist mit Recht darauf hin, daß in den meisten Fällen die Theorie den Erkenntnissen der Praxis weitgehend nachhinkt. Letztere zeigen eindeutig, daß der Entwurf leistungsfähiger Rühr- Misch-Anlagen auf die Eigenart der zu behandelnden Stoffe im Anfangs- und Endzustand ausgesprochen Rücksicht zu nehmen hat, da sich insbesondere Rührerformen und Behälterabmessungen dieser Eigenart anpassen müssen. Mischschrauben sind im allgemeinen sehr wirksam. Ihre Durchmesser und ihre Blattneigungen beeinflussen die Bewegungs-Intensität der Stoffteilchen und die Erhaltung ihrer Substanzeigenschaften sehr wesentlich. Grundsätzliche Verschiedenheiten können sich durch Wechsel zwischen axialer und radialer Wirkungsausrichtung ergeben. Todtenhaupt ist nicht der Ansicht, daß höherviskose Stoffe nur durch langsam umlaufende großflächige Organe intensiv durchzuarbeiten sind. Versuche haben bewiesen, daß schnellaufende Schraubenmischer noch bis zu einer Viskosität von rund 3500 cP mit gutem Erfolg eingesetzt werden können (Behältergrößen bis 100 m³). Die Hochleistungsrührer der Ekato K. G., Schopfheim/Baden, ermöglichen noch bei Viskositäten bis 100000 cP Behältergrößen bis zu einigen m³. Sie können auch bei ganz oder teilweise leeren Bottichen ohne Gefahren für Rührwellen und Lager in Betrieb bleiben. Stufenlos regelbare Antriebe erleichtern die Durcharbeitung neuer Verfahren erheblich. Interessant ist auch ein Ekato-Durchflußmischer zum Einbau in Rohrleitungen, dessen Anwendung in vielen Fällen erstaunliche Verbesserungen nach sich zieht. Die von Kiesskalt (Chem.-Ing.-Techn. **21**, 1949, 351) entwickelte Reibmischpumpe verarbeitet beliebig zähe aber fließende Massen. Sie vereinigt trotz schwankender Aufgabe gute Mischwirkungen mit Homogenisierung und kontinuierlicher Druckförderung eines Teilstromes, ist also mit ihrem rotierenden Reibkegel (mit leicht in Bereichen von je 1 mm verstellbaren Arbeitsspalten) bei dauernder Prüfmöglichkeit des Teilstromes auf Schlierenfreiheit eine echte Mehrzweckmaschine. Ihre Hauptanwendungsgebiete sind bei 50—300 kg Stundenleistungen durch Verarbeitung von Pasten, Emulsionen, Salben, Kunststoffdispersionen usw. gegeben. Verwandte Konstruktionselemente begegnen uns auch bei verschiedenen anderen Pumpen, von denen nur die Schraubenpumpe von P. Leistritz, Nürnberg, und die Drehkolbenpumpe der Aerzener Maschinenfabrik, Aerzen b. Hameln, genannt seien. In ersterer, die u. a. für die Durchknetung teigartiger, pastöser, plastischer oder thermoplastischer Massen gedacht ist, wirken die Gewindekämme von 2 oder 3 oder 5 rotierenden Spindeln (bis 30000 Umdrehungen pro Minute für kleine Pumpen) wie Kolben. Die Aerzener Drehkolbenpumpe gehört mit dem bekannten Roots-Gebläse zu den Drehkolbenmaschinen. Zwei oder mehr Drehkörper wälzen sich in ihr in einem Gehäuse (Kapsel) zwangsläufig gegeneinander ab.

Auch den modernsten Schnellmischern, z. B. den der Friedr. Uhde K. G., Dortmund, liegt der Gedanke der Mehrzweckmaschine (Lösen, Mischen Rühren, Pulverisieren und Emulgieren) zu Grunde. Ein strömungstechnisch vollendet entwickelter Schraubengreifer läuft im Mischgefäß mit hohen Drehzahlen um, erfaßt das Mischgut mit seinen Armen und schleudert es sofort wieder aus. Außer den vielen anderen bewährten Knetmaschinen erscheint ein neuer Ko-Kneter der Buss-A. G., Basel, bemerkenswert, in welchem Lücken eines zentralen Schneckenganges am Gehäuse befestigten Knetzähnen entsprechen.

Es sind so viele gut durchdachte Rührmischer im Handel, so der Zyklon-Kreisel-Mischer von Hoesch in Düren (z. B. DRP 419 909 486 929, 687 839), der Itterlein-Mischer (z.B. DRP 661 002), der Polyturbo-Mischer der Schütze A. G., Oggersheim/Pfalz, der Rotadux-Schnellmischer der Sommer-Schmidding-Werke, Düsseldorf, der Schnellmischer von Sohn in Düsseldorf (z. B. DRP 665 143) oder der Propellerrührer von Zeise in Hamburg, um nur einige Beispiele zu nennen, daß man für jeden Zweck ohne Zweifel auch eine geeignete Form finden dürfte. Es ist leider bisher nicht gelungen, allgemein gültige praktische Formeln zu finden, um rechnerisch mit einiger Sicherheit die besten Arbeitsbedingungen und Konstruktionsunterlagen im voraus ermitteln zu können. Möhle (Chem.-Ing.-Techn. **21**, 335, 1949) gibt über diese Bestrebungen, um die sich auch der Verfasser lange Zeit ernstlich bemüht hat, einen sehr guten Überblick. Er entwickelt dabei die Grundlagen einer recht wirksamen Pendelrührung. Auch ein Beitrag von Morton und Redmann (Ind. Engng. Chem. **40**, 1190, 1948, und ebenda, analyt. edition **11**, 170, 1939) über den Einfluß des Propellers beim Rühren ist in diesem Zusammenhang zu nennen. Der praktische Maschinenbau hat aus derartigen theoretischen Ableitungen im Einzelfall ohne Zweifel reichen Nutzen gezogen, aber seine Fortschritte ließen sich auch auf unserem Gebiet nur in Versuchsstationen und auf gut ausgerüsteten Prüfständen erzielen. Es leuchtet ein, daß sich beim Knetmischen die Konstruktionsprinzipien der Pumpen und der Mühlen begegnen müssen, was z. B. die bekannten Apparate von Eirich, Hardheim, vom Condux-Werk, Wolfgang b. Hanau, von der Alpine A. G., Augsburg, und von der Alexanderwerk A. G., Remscheid, eindringlich lehren.

Nach Willems (Chem.-Ing.-Techn. **22**, 296, 1950) sind die Hochleistungs-Dispergier-Geräte Ultra-Turrax der Janke & Kunkel K. G., Staufen/Breisgau, wohl geeignet, die Lücke zwischen den bekannten Rührwerken und den Kolloidmühlen, unter denen übrigens ein neues Kleinmodell System Bloch-Rossetti von Hormuth/Vetter in Heidelberg auffällt, auszufüllen. Es ähnelt einer umgekehrt wirkenden Dampfturbine, in der mehrreihige, konzentrisch liegende Rotorschaufelringe zwischen ebenso vielen feststehenden Statorschaufelringen mit sehr hohen Drehzahlen (bis 30 000 Umdrehungen pro Minute) arbeiten. Die Feinheit der erzielten Emulsionen reicht bis in den ultramikronen Bereich und entspricht in der Stabilität dem Dispersionsgrad durch Ultrabeschallung. Diese wird u. a. vom Elektrowerk Scillo, Hamburg, der Atlas-Werke A. G., Bremen, bzw. der H. Propfe K. G., Mannheim, für die Zwecke der Emulsionsherstellung benutzt. Die Homogenisiermaschine von B. Wesselbaum, Hamburg, Type Uraca KDH, wird je nach Bedarf mit einer Kavitation- oder einer Ultraschallvorrichtung ausgerüstet. Auf mechanisch-hydraulischem Wege werden Vakuum-Druckwechsel hervorgerufen, durch welche die in der Technik sonst so gefürchteten Wasserschlagwirkungen in tausendfacher Folge je Sekunde auf kleinstem Raum in einer solchen Stärke entstehen, daß im Zentrum ihrer Wirkungen lokale Stoßdrucke bis zu 100 000 at auftreten können. Beim Ultra-Emulsor, Bauart Steinbrückner, von A. Mannesmann, Remscheid-Bliedinghausen, wird das zu verarbeitende Gut durch Turbinen in den eigentlichen Arbeitsraum eingespeist. Hier wirken einerseits Druckdifferenzen und Schwingungen, die mit über 100 000 Hertz hoch im Bereich des Ultraschalls liegen, während andererseits Flüssigkeitspressungen Zerwirbelungen, innigste Vermischungen und Feinstmahlungen bewirken.

Kranz (Chem.-Ing.-Techn. **22**, 296, 1950) leitet einen Vortrag über neue Prinzipien zur Herstellung von Emulsionen mit der an sich selbstverständlichen Feststellung ein, daß für ihre Haltbarkeit die Teilchengrößen der in einer äußeren Phase verteilten inneren Phase und die Stabilität dieser Teilchengrößen maßgebend sind. Nach den heutigen technischen Emulgierverfahren preßt man entweder unter hohem Druck durch enge Ringspalten oder man benutzt Ultraschall oder man bedient sich der intensiven Wirbelbildung, wobei der Emulgatorgehalt derart klein gehalten werden kann, daß bei Teilchengrößen unterhalb 1 μ praktisch monomolekulare Schichten zur Umhüllung der inneren Phase ausreichen. Die zu homogenisierende Flüssigkeit wird z. B. unter hohem Druck (bis 300 at) durch außerordentlich enge kreisförmige Spalten zwischen geschliffenen Flächen des Alfa-Laval-Homogenisators der Bergedorfer Eisenwerke A. G., Hamburg-Bergedorf (z. B. DRP 361 642, 441 001, 555 402, 558 640, 614 666) hindurch gepreßt. Die sehr starke Quetsch- und Reibwirkung wird dabei durch die Heftigkeit von Richtungsänderung und Stoßkraft noch unterstützt. Die Apparatur von Haubold, Chemnitz, ist zentrifugenähnlicher, aber in der Wirkung gleich intensiv. Wenn auch nicht zu den Homogenisierungsmaschinen gehörig, so sei an dieser Stelle zugleich unter Anziehung eines Vortrages von Eisenlohr (Chem.-Ing.-Techn. **22**, 296, 1950) des neuen Solvent-Zentrifugal-Extraktors „Luwesta" gedacht, den die Lurgi-Gesellschaft für Wärmetechnik, Frankfurt/Main, und die Westfalia Separator A. G., Oelde, (z. B. DRP 514 170 u. a. mehr), entwickelt haben, um Flüssigkeiten durch aufeinander folgende Extraktions- und Mischungsstufen unter Mitwirkung von Zentrifugalkräften zu trennen. In diesem Zusammenhang mag ferner auf die Mitteilung von Brintzinger (Chem.-Ing.-Techn. **21**, 273 1949) über die Verfahrenstechnik der Diasolyse aufmerksam gemacht sein.

Zu der häufig interessanten Frage der Schaumbekämpfung liegt insofern ein neuer konstruktiver Beitrag vor, als die Gebrüder Böhling Hansa-Rohrleitungsbau GmbH., Hamburg 27, einen Schaumschneider nach Jantzen-Schmalfuß herausgebracht hat, der mitgerissenen Schaum durch die Fliehkraftwirkung eines schnell umlaufenden Kreisels zerschlägt.

Auf folgende Buchveröffentlichungen der USA sei abschließend hingewiesen: E. R. Riegel, Chem. Machinery (New York 1944), R. N. Shreve,

The Chemical Process Industries (New York 1945), J. F. Young, Materials and Processes, (New York 1947) sowie auch Th. J. Rhodes, Industrial Instruments for Measurement and Control, 3. Aufl. (New York 1941).

II. Neue Emulgatoren

Hier sei nur kurz auf einige Neuheiten speziell im Ausland hingewiesen, denn die Grundlagen sind dem Leser der Kolloid-Z. vertraut. Die US-Zweckforschung setzt gleich der unsrigen für gute Emulgatoren voraus, daß in jedem Molekül der eine Teil hydrophil oder „wasserliebend", der andere Teil dagegen lipophil oder „ölliebend" ist, also Karboxylate, Sulfate, Sulfonate, mehrwertige Alkohole bzw. Alkohol-Äther neben langen Kohlenwasserstoffketten (Fettsäuren) bzw. zyklischen Kohlenwasserstoffen enthält. Sie unterscheidet durch die Anionen (Seife) bzw. Kationen (Zetylpyridinsulfat) ionisierte und nicht-ionisierte, gegenüber hartem Wasser oder Elektrolyten unempfindliche Mittel. Die Atlas Powder Comp., Wilmington/Delaware (USA), geht beim Aufbau ihrer modernen nichtionisierten Präparate von einem sechswertigen Alkohol, dem Sorbitol, aus, der nach Umsetzung mit Alkylenoxyden und Fettsäuren (Laurin-, Palmitin-, Stearin- oder Ölsäure usw.) über innere Sorbitan-Anhydride in die teil-veresterten „Span"-Mittel übergeht, die durch Kombination mit Polyoxyäthylenketten die nicht-veresterten „Tween"-Stoffe liefern. Daneben sind u. a. die Substanzen Arlacel (Sorbitan-Sesquioleat), NNO (Glyzerolmannitanlaureat), Renex (Polyoxyäthylenester von gemischten Fett-Harzsäuren), Brij (Polyoxyäthylenlaurylalkohole), G (meist Polyoxyäthylensorbitanfettsäurederivate) sowie Avcolube, Avcodisk, Avconit und Atlox auf augenscheinlich ähnlichen Grundlagen entwickelt worden. Eindrucksvoller als die Vielzahl dieser Erzeugnisse (es handelt sich um 53) ist die Sorgfalt, mit der die vorgenannte Firma die kennzeichnenden Daten aller dieser Stoffe (u. a. Viskosität, Dichte, Flammpunkt und Löslichkeiten in destill. Wasser, hartem Wasser, Schwefelsäure-, Ätznatron-, Natriumsulfat- oder Aluminiumchloridlösung, Toluol, Mineralöl, Baumwollsamenöl, Maisöl, Azeton, Diäthyläther, Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Äthanol, Äthylazetat, Äthylenglykol, Anilin usw., die verschiedenen Oberflächenspannungen und Verteilungskoeffizienten) in ihren Veröffentlichungen, wie Atlas Surface Active Agents, 1948, in umfangreichen Tabellen zusammengefaßt hat. Für die erste praktische Orientierung über die Auswahl der jeweils günstigsten Substanzen ist die Angabe über die jeweilige Größe der „Hydrophile-Lipophile-Balance" von besonderer Bedeutung, nachdem in einer Hilfstabelle die gleichen HLB-Werte für die verschiedensten Verwendungszwecke — Antischaummittel, Alkoholersatz, Kosmetika, Waschmittel, Emulsionstechnik, Fettpräparate, Insektizide, ätherische Öle, Vitamine, Pharmazeutika, Zerstäubung, Wäscherei, Textilgewerbe, Industrie der Nahrungsmittel, Getränke usw. — niedergelegt sind. In der Textilindustrie spielt auch Karboxymethylzellulose eine bedeutsame Rolle, wie einer Mitteilung vor der American Association of Textile Chemists and Colorists vom 25. 10. 1947 zu entnehmen ist. Alles in allem würde es eine sehr verdienstvolle Erweiterung des Dienstes am Kunden bedeuten, wenn deutsche Lieferfirmen die Abnehmer ihrer Präparate nicht nur in der hier bisher üblichen Form beraten, sondern ihnen auch Druckschriften der vorerwähnten Art in die Hand geben würden, damit sie zunächst in aller Ruhe eine gewisse Vorauswahl treffen könnten, die ihnen in vorliegendem Falle noch durch eine Fülle mitgeteilter Originalrezepturen weiter erleichtert wird. Auch in den periodischen Druckschriften der American Cyanamid Comp., New York, über neue Chemikalien finden sich viele wissenswerte Unterlagen, von denen an dieser Stelle nur einige erwähnt sein sollen. Die günstigen Eigenschaften von organischen Guanylharnstoffsalzen (AP 2310045) treten bei denjenigen Reaktionsprodukten verstärkt auf, die sich durch Einwirkung von Alkylenoxyden auf Guanylharnstoff (AP 2423643) ergeben. Auch saure Alkyl-Guanylharnstoff-Sulfate (AP 2286364) sind gute Emulgatoren. Zyanursäurechlorid liefert mit wasserlöslichen Substanzen, die wenigstens eine nichttertiäre Aminogruppe enthalten (AP 2394306), oder bei Kondensation mit einem langkettigen Amin und zwei die Löslichkeit steigernden Komponenten (AP 2298533) sehr oberflächenaktive Substanzen. Das „Yarmor 302 W-Pine-Oil" der Hercules Powder Comp. Wilmington/Delaware (USA), das sich durch hohe Gehalte an aktiven Terpenalkoholen (Dichte 0,9214 — 0,2% Feuchtigkeit — 95% über 222,2 Grad C destillierend) auszeichnet, ist von besonders hoher Emulsionskraft.

Auch die führenden deutschen Firmen haben so hervorragende Emulgatoren*) entwickelt, daß sie sich den mannigfaltigsten Zwecken anpassen können, und diese sind, wie schon ein Vergleich bei Textilien, Farben und Lacken, Insektiziden, Pharmazeutika, Nahrungsmitteln, Kunststoffen, Leder, Kosmetika und Straßenbaustoffen beweist, wirklich heterogen (vgl. z. B. Ind. Chimique **35**, 24, 1948; Getreide, Mehl und Brot **3**, 99 1949; Perfum. essent. Oil Res. **40**, 395, 1949; Gesammelte Abh. Dtsch. Lederinst. Freiberg/Sachsen, Heft **4**, 69, 1950).

Im AP 2435810 hat sich die American Cyanamid Co. die Benutzung von oberflächenaktiven Estern aliphatischer Sulfopolykarbonsäuren als Koagulierungsmittel zum Brechen von Öl-in-Wasser-Emulsionen schützen lassen, während ihr Kan. P. 463652 für Kolophoniumdispersionen alkalische Sojaproteine benutzt. Das FP 942671 bezieht sich auf Emulgatoren aus mit einer Fettsäure völlig oder teilweise veresterten mehrwertigen Alkoholen (oder Gemischen von solchen), die mit mehrbasischen Säuren umgesetzt und bis zum Auftreten der optimalen Emulgierkraft erhitzt werden. Im AP 2448626 werden Mono-, Di- oder Trioxystearinsäure-Alkylolaminsalze empfohlen. Das Verfahren des FP 956193 bevorzugt für Herstellung von Emulsionen aus Polymerisationskunstharzen seifenartige Mittel, die mit wasserlöslichen natürlichen oder künstlichen Klebstoffen versetzt werden. Das AP 2496776 bezieht sich auf Körper nach Art von N-Azetoazetyl-oleyl-amin.

Als weitere allgemeine Beispiele für den Vorgang der Emulsionspolymerisation seien die Kan. P. 462351 und 462855 sowie die AP 2493390 und 2496935 erwähnt. Im A. P. 2496907 werden Polyäthylendispersionen mit Emulgatoren und Eiweißschutzkolloiden (z. B. Gelatine) und im A. P. 2497045 Polyvinylharzdispersionen in Petroleum-Kohlenwasserstoffölen beschrieben. Die Herstellung lichtempfindlicher Gelatinedispersionen bildet den Inhalt der Kan. P. 463556/7.

*) Vgl. die Auswahl in Abschnitt IV

III. Apparatur-Patente

In der deutschen Patentliteratur verteilen sich die Apparaturen zum Homogenisieren, Mischen, Rühren, Emulgieren und Kolloidvermahlen auf die Patentklassen 12 e 4, 12 g 5, 12 s, 39 a 9, 50 c 18, 53 e 5—6, 53 h 2 und außerdem hinsichtlich spezieller Anwendungen auf die Klassen 30 h, 23 e, 57 b usw. Wir haben den folgenden Auszügen außer den schon berücksichtigten und den ausländischen Anmeldungen 342 DRP zugrunde gelegt, in denen sich die Arbeitsvorrichtungen am treffendsten widerspiegeln.

Wenn wir mit dem Vorgang des Mischens und Rührens beginnen, so haben wir mechanisch bewegte Rührwerkzeuge der verschiedensten Art, Düsen und Gasströme zu unterscheiden, mit Hilfe derer die Mischung von Flüssigkeiten bewirkt wird. Die verwandten Gebiete der Mischung von Gasen, die wesentlich einfacher liegen, und die von festen Stoffen, die besondere Vorrichtungen erfordern, werden hierunter nur in Ausnahmefällen berücksichtigt. Nur der Mischung von Flüssigkeiten mit Gasen wird aus verschiedenen Gründen einige Aufmerksamkeit geschenkt. Ein einleitender allgemeiner Überblick findet sich bei B. A. Matthias, Chemisch-technische Arbeitsgänge und Apparaturen, 2. Aufl. S. 41 ff. (Berlin 1945). Im DRP 4586 wird eine Flügelschraube in Gestalt der gewöhnlichen Schiffsschraube als Rührwerkzeug beansprucht. Das DRP 29157 bezieht sich auf einen Mischapparat mit mehreren Kammern und siebartigen, gegeneinander versetzten Durchströmungsöffnungen. Ein rotierendes Mischrührwerk mit Schaufeln bildet den Gegenstand des DRP 46821, während sich im DRP 47188 die Erläuterung eines ohne Rührflügel arbeitenden Mischbottichs findet, der als solcher in Umdrehungen versetzt wird. Einzelheiten der Anordnung von Rührflügelwellen bilden den Gegenstand des DRP 74344. Die Mischrührvorrichtung des DRP 86502 besteht aus einem beiderseits offenen Zylinder, vor dem Rührarme rotieren. Gemäß DRP 91716 wird mit Hilfe einer Rührwelle gemischt, an der sich exzentrisch aufgesetzte Rührkörper aus Drahtgaze oder Siebblechen befinden. Die DRP 94566, 234590 usw. erstrecken sich auf Rührvorrichtungen, die in das Innere von Fässern oder engen Behältern eingeführt werden können. Das DRP 95831 bezieht sich auf die Verbindung der einzelnen Rührorgane eines Rührwerks durch Parallelogrammführung. Für das DRP 106507 ist die Anordnung niedriger Wandrippen kennzeichnend, durch die an den Wandungen ruhende Schutzschichten erzeugt werden sollen. Im DRP 116350/1899 finden wir zum erstenmal die Benutzung von Pumpenkolben vorgeschlagen, um Flüssigkeiten in bestimmtem Verhältnis miteinander zu mischen und gleichzeitig ihre Menge zu messen. Auch das DRP 263149 bezieht sich auf ein Mischpumpensystem. Die DRP 488679, 494503, 496392, 505792 usw. verbinden Wasserturbinen oder Kreiselpumpen in bestimmter Anordnung zu einem Mischsystem. Das DRP 120222 ist dadurch gekennzeichnet, daß die Rührarme während des Rührvorganges durch Druck oder Zug einander genähert oder voneinander entfernt werden. Das DRP 125488 beschreibt ein raumläufiges Krückwerk.

Nach dem DRP 126600 sind konzentrisch angeordnete Zylindersysteme zum Mischen von Flüssigkeiten gut geeignet. Im DRP 130850 werden Einzelheiten eines Rotationsrührwerks mit zwei sich unter beliebigen Winkeln kreuzenden Achsen angegeben. Eine eigenwillige Lösung stellt das DRP 140024 insofern dar, als es sich auf zwei sich mehrfach winkelig durchdringende und sich schließlich vereinigende Rohre bezieht. Das DRP 142089 stellt einen Schneckenmischtrog und das DRP 143757 ein Schlitzrohrsystem unter Schutz. Im DRP 145743 ist das Hauptmerkmal eine rotierende Verteilungsspindel. Das DRP 154115/1901 scheint uns das erste Beispiel für ein Planetenrührwerk zu sein, wie es auch den Inhalt des späteren DRP 554876 bildet. Das DRP 155246 beansprucht ein Dampfstrahlrührgebläse, während sich die DRP 166118, 266344 und andere auf Druckluftrührer beziehen. Der Elevatormischer des DRP 169192 ist besonders für Verarbeitung hygroskopischer Körper gedacht. Gemäß DRP 172506 werden Förderrinnen zu einer Mischvorrichtung verbunden. Das DRP 174773 beschreibt eine Reihe von übereinanderliegenden, schüsselartigen Sammelelementen, deren Böden in der Mitte emporgewölbt sind, wodurch beim Umlauf eine intensive Quirlbewegung hervorgerufen wird. Im DRP 182557 werden bestimmte Mischungsverhältnisse durch besondere Anordnung von Leitungssystemen aufrechterhalten. Das im DRP 185488 beschriebene Mischwerkzeug zeichnet sich durch schnell umlaufende S-förmige Röhren aus. Das nach DRP 188138 gebaute Schraubengetriebe kann Hin- und Herbewegungen sowie Kehrdrehungen ausführen. Für das DRP 193260 ist eine Siebflächenanordnung charakteristisch. Im DRP 202348 wird eine Mischtrommel mit einer Horizontalachse beschrieben, in der an einzelnen Zylinderabschnitten lose Ringe hängen. Der Vorschlag des Rotationshohlkörpers ist wesentlich beim DRP 211100. Das DRP 216782 beansprucht schraubenförmige Kanäle in Mischdüsen. Diese selbst sind ferner für die Vorschläge der DRP 220888, 222140 usw., sowie für die DRP 583849 und 585595 kennzeichnend. Letztere beziehen sich auf die bekannten Schlickdüsen. Über sie liegt aus den Jahren 1928 und 1929 eine ganze Reihe von Veröffentlichungen vor. Die Oberfläche eines aus einer solchen Düse von 1,2 mm Mündungsbohrung austretenden Liters Flüssigkeit kann durch Erhöhung des Druckes bis 6 atü von 0,06 auf rund 100 m² gesteigert werden. Der Verbrauch an Preßluft, Dampf oder Gas beträgt etwa das 500fache des Volumens der vernebelten Flüssigkeit. Bei der so außerordentlich intensiven Vernebelung treten nicht nur kräftige elektrische Aufladungen (bis 167 Volt) auf, sondern es werden dadurch auch katalytische Wirkungen ausgelöst. Ohne auf die zahlreichen sonstigen Düsenkonstruktionen einzugehen, sei doch ihre Bedeutung für die Herstellung von Aerosolen z. B. bei der Bekämpfung von Schädlingen unterstrichen.

Das DRP 232613/1910 und das DRP 398640 verstehen wir als Vorläufer des Mammutrührwerks, wie es gemäß DRP 435211 und 440800 aus dem Prinzip der Mammutpumpe weiter entwickelt worden ist. Es handelt sich bekanntlich darum, durch eine zentrale Leitung z. B. Preßluft in eine Flüssigkeit hineinzudrücken, um diese im Förderrohr emporzutreiben. Die Dichte des Gemisches im Förderrohr sinkt mit der Luftmenge, die eingeführt wird. Mammutrührwerke solcher Art finden z. B. beim Lösen von Erzen oder von Kalirohsalzen, beim Mischen von Zementrohschlamm, beim Hydrieren, Chlorieren usw. oder zur Druckauswaschung von Gasen Verwendung. — Das DRP 234258 unterstreicht die Bedeutung von Strömungsänderungen für Rührmischvorgänge. Im DRP

276 119 werden umlaufende Arbeitsräume patentbeansprucht, die von den zu mischenden Stoffen vorwiegend in waagerechter Richtung durchlaufen werden. Im DRP 286 413 finden wir wiederum eine Vorrichtung zum Vernebeln, im DRP 294 525 eine Kombination von Meßvorrichtungen mit Becher-, Hebe- bzw. Pumpwerken und endlich im DRP 296 210 eine besondere Form der Druckluftanwendung. Schabschaufeln werden im DRP 296 838 und Ringdüsen mit Prallflächen im DRP 297 274 unter Schutz gestellt. Man kann darüber streiten, ob das DRP 302 421/1916, das sich als erstes auf die Zerstäubungsapparatur von Krause bezieht, an diese Stelle gehört, weil die beschriebene Apparatur technisch in erster Linie zur Trocknung Anwendung findet. Nach dem DRP 304 042 ist ein Schleuderrad besonders gut zur Durchmischung von Flüssigkeiten geeignet, während sich das DRP 308 153 größere Vorteile von heb- und senkbaren Tauchscheiben verspricht. Für den Inhalt des DRP 308 783 ist die Art des Kreislaufs kennzeichnend, der von oben nach unten und zugleich von innen nach außen erfolgen soll. Die Verwendung von Schleudertellern oder Windrädern wird vom DRP 314 412 beansprucht. Das DRP 316 499 ist besonders interessant, weil es unter der Wirkung eines magnetischen Drehfeldes in einem Gefäß umrühren will, dessen Wandungen für die magnetischen Kraftlinien durchlässig sind. Das DRP 318 766 erstreckt sich auf die Anordnung von Siebplatten und das DRP 321 615 auf die von Kippbehältern. Eine selbsttätige Druckleitungs-Differential-Mischapparatur wird im DRP 323 415 beschrieben. Gemäß DRP 329 063 sind die Mischflügel dann am wirksamsten, wenn sie messerartige Form haben. Die Mischvorrichtung des DRP 334 708 hängt frei und wird durch Transmission angetrieben. Das DRP 337 388 bezieht sich auf ein Rührwerk mit einer Vielheit von Rührorganen, die von einer Trommel getragen werden.

In den DRP 358 866, 359 963 und 505 793 begegnen uns die technisch wichtigen Vorschläge zum innigen Mischen eines Gasstromes mit einer Flüssigkeit mit Hilfe rasch rotierender Walzen, die wenig in die Flüssigkeit eintauchen, im übrigen aber frei im Gasraum liegen. Es handelt sich dabei um die in der Schwefelsäuretechnik bekannt gewordenen Walzenkästen, die eine Zeitlang als selbständige Bauelemente von Schwefelsäuresystemen bzw. später als Ergänzung von solchen eine nicht unwesentliche Rolle gespielt haben. Achsialschaufelgeräte sollen nach DRP 369 362 sehr wirksam sein. Ein Gegenschraubenknetmischer wird im DRP 376 417 näher beschrieben. Für die Mischflügelanordnung nach DRP 379 751 ist kennzeichnend, daß sie über die ganze Höhe des Mischers reicht. Das DRP 380 024 sieht bei Mischrührwerken besondere Leitbleche an den Gefäßinnenwandungen vor. Im DRP 384 366 wird ein Homogenisierungsapparat empfohlen, bei dem schaufelähnliche Ausläufer senkrechter Zuflußrohre als Welle dienen und mit zahnradgetriebenen Exzenterscheiben kombiniert sind. Den DRP 387 066, 395 141, 419 812 und 420 636 ist der Gedanke gemeinsam, das Konstruktionsprinzip von Turbinen oder, wenn wir so wollen, das von Kreiselpumpen auf selbständige Mischvorrichtungen zu übertragen. Die Strombrecher der DRP 391 009/010 sind in der Höhe verstellbar. Das DRP 391 350 erstreckt sich auf Messerwellen und Mischflügelkonstruktionen und das DRP 398 641 auf Trommelkammerwellen. Für das DRP 404 907 ist charakteristisch, daß der Druck im Mischraum der jeweiligen Arbeitstemperatur entsprechen muß. Vom DRP 405 237 wird die Flüssigkeitszerstäubung zur Erzielung disperser Systeme empfohlen. Die DRP 409 844 und 412 027 beziehen sich auf die bekannten Ströder-Wäscher für das Durchmischen von Flüssigkeiten mit Gasen. Verglichen mit Türmen fällt der geringe Platzbedarf derartiger Wäscher bei großen Leistungen auf. Bei nur 1900 mm Baulänge und 732 mm größter Breite haben solche Wäscher einen Kraftbedarf von 1,25 PS an der Antriebsscheibe und können in der Stunde 430 m^3 Gas aufnehmen, dessen Verweilzeit im Apparat nur 1 Sekunde beträgt. Ein Ströderwäscher von 3 m Durchmesser vernebelt durch 20 rotierende Scheiben 160—200 m^3 Flüssigkeit im Raum oberhalb der Scheiben. Die Frage der innigen Mischung von Gasen und Flüssigkeiten spielt ja auch für die Technik der Fabrikation von Ammonsulfat oder Ammonnitrat eine wichtige Rolle. Die DRP 413 143, 416 062 und 419 758 beziehen sich in ihrer Gesamtheit auf die Verwendung von Kolloidmühlen, denen wir noch später begegnen werden, in Zusammenschaltung mit Hochdruckkreiselpumpen, Ultrafilterpressen usw. Ein exzentrisches Flügelradrührwerk wird im DRP 417 808 beschrieben. Gemäß DRP 421 318 und 436 368 ist es sehr vorteilhaft, die Kolloidzerreibung in Mühlen unter Zusätzen von Schutzstoffen dann mit einer Zerstäubung zu verbinden, wenn die Präparate in trockner Form gewonnen werden sollen. Es beziehen sich ferner DRP 421 843 auf Mischrührflügel, DRP 421 844, 440 703 und 462 790 auf Differential-Nadelmischventile, DRP 422 986 auf Flügelanordnungen, DRP 425 169 auf Druckreglereinbau, DRP 426 777 auf Gitterrührwerke und endlich DRP 430 428 auf Kreiselmischer. Im DRP 445 031 bilden Drehteller das wirksame Mischorgan, dagegen sind es gemäß DRP 445 150 und 448 197 S-förmige Schaufeln, denen eine noch größere Wirksamkeit nachgerühmt wird. Durch das DRP 447 836 wird die oszillierende Bewegung des Rührkörpers unter Schutz gestellt. Auf Kreiselrührer erstrecken sich die DRP 449 091 und 450 390. Der wesentliche Inhalt des DRP 451 040 bezieht sich auf die systematische Lenkung der Strudel in Mischgefäßen. Eine Schaufelkranzmischtrommel wird in DRP 456 751 beschrieben, während das DRP 459 832 wieder auf Spritzdüsen zurückkommt. Nach DRP 464 560 ist es sehr zweckmäßig, Flüssigkeitsströme mit Hilfe gasförmiger Druckmittel aufeinanderprallen zu lassen. Röhrenförmige Rührflügel werden in den DRP 466 354 und 479 103 beschrieben. Das DRP 470 802 gibt Einzelheiten eines Schleuderrades, und das DRP 470 930 geht besonders auf die Frage geeigneter Lagerkonstruktionen ein. Das DRP 473 404 ist durch Anordnung von Rührschaufeln und Leitflächen gekennzeichnet. Durch die DRP 448 255, 474 801 und 481 319 werden neue Formen von Rührschrauben unter Schutz gestellt. Das DRP 476 181 ist mehr allgemeiner Art. Gemäß DRP 479 281 wird es beim Emulgieren für zweckmäßig erachtet, konzentrische Rührorgane zu einem Ganzen zu verbinden.

Das DRP 483 569 will durch Anordnung dünner Lamellen intensivieren und das DRP 484 834 bevorzugt Schaufelkränze. Vom DRP 484 991 wird ein System von 2 ineinander liegenden Zylinderbehältern in Vorschlag gebracht. Die DRP 488 525, 507 315, 507 519 und 508 964 beziehen sich auf Fliehkraft oder Schleuderwäscher, die als Feldwascher allgemeiner bekannt geworden sind. Sie bestehen aus übereinander befindlichen festen Über-

laufwannen, in die Trichtergruppen mit ihren unteren Teilen eintauchen. Infolge der Zentrifugalkräfte kommt es zur Bildung breiter Flüssigkeitsschleier, die der zu waschende Gasstrom zwangsweise durchdringen muß. Ein großer Wascher mit z. B. 9 Trichtergruppen nimmt bei 13000 — 17000 m³ stündlichem Gasdurchsatz 85 kW auf. Das DRP 493323 ist durch Verwendung von Ablenkungskörpern gekennzeichnet. Im DRP 493685 ist ein doppelrohrförmiger Kreiselrührer beschrieben. Das DRP 498135 bezieht sich auf einen Vertikalmischer mit Bodenschraube und das DRP 499295 auf einen Druckluftrührer. Schraubenschaufler bilden den Inhalt der DRP 504629 und 513360. Die zusammengehörigen DRP 509792 und 541468 dispergieren in Kugelmühlen, unter Umständen im Vakuum, bei Ausschaltung des freien Falles, so daß nur die Reibwirkung ausgenutzt wird. Vom DRP 511642 wird eine besondere Mischkammer-Anordnung beansprucht. Das DRP 516443 emulgiert unter beständigem Druckwechsel in geschlossenen Behältern und das DRP 522673 durch Mischdüsen. Die nach DRP 522674 gebauten Knetmaschinen haben kreuzgelenkartig verbundene Organe. In den DRP 528041, 543210 und 552147 wird das bekannte Verfahren geschildert, z. B. kolloide Metallösungen dadurch herzustellen, daß das Metall verdampft oder elektrisch zerstäubt und dann mit der Oberfläche des flüssigen oder verflüssigten Stoffes als Dispersionsmittel in Berührung gebracht wird. Einspritzdüsen bilden den Inhalt der DRP 532531 und 540839. Eine Umlaufkammer mit tangentialen Einlassöffnungen wird im DRP 532532 beschrieben. Das DRP 541293 stellt eine besondere Art der Mischgitteranordnung unter Schutz. Die Konstruktion des Mischers gemäß DRP 545092 kennzeichnet sich durch Reibkappen oder Reiblappen. Nach den Angaben des DRP 545708 soll es beim Mischen von viskosen Massen zweckmäßig sein, diesen die Form dünner Filme zu geben. Im DRP 554462 finden sich allgemeine Angaben über einen Einhängerührer mit Motor. Das DRP 556729 bezieht sich auf den bekannten Dorr-Rührer, dessen Aufgabe es ist, Schlamm von langsam rotierenden Krählern nach der Mitte des Behälters zu schaffen, von wo er mittels Preßluft in einer zentralen Hohlwelle emporgehoben und dann durch zwei Verteilerarme der Bottichflüssigkeit von neuem zugeführt wird. Für das DRP 563690 ist die Verwendung von elektrisch beheizten Rührwerken aus ferromagnetischem Material kennzeichnend. DRP 566830 bezieht sich auf Bodenschleuderarme, 568122 auf Düsen, DRP 569552 auf Doppelschrauben, DRP 572800 auf Mehrflügelmischer und DRP 579025 auf Flügelschrauben. Die Verwendung von Zentrifugalschiebemischern wird in den DRP 576528, 577946 sowie 599284 in den Mittelpunkt der Betrachtungen gestellt. Gemäß DRP 584234 empfehlen sich Scheibenrührer, während das DRP 589430 speziell für Mischung von breiigen Stoffen die Verwendung von Preßgasen in Vorschlag bringt. Die DRP 600145 und 633480 erstrecken sich wiederum auf Kreiselrührer und die DRP 519595, 605442, 607461 bzw. 630263 auf Injektoren. Das DRP 615034 stellt Blattrührer unter Schutz. Auf eine Meßzylinderanordnung erstreckt sich das DRP 616472. Das DRP 618269 will schlechte elektrische Leiter, z. B. Leuchtstoffe, dadurch in kolloide Form bringen, daß es dieselben in Hochspannungsfunkenstrecken zerstäubt. Auf eine Mischdüsenkombination bezieht sich das DRP 623494. Nach den Angaben im DRP 626459 ist es zweckmäßig, durch Einbau von Abzugsrohren starke Stromwirbel zu erzeugen. Für Zwecke der Herstellung von Mitteln gegen Pflanzenschädlinge usw. hat sich das DRP 630144 bewährt, das die Wirkstoffe erst schmelzen, dann schroten und darauf mit geeigneten Dispergiermitteln in Kolloidmühlen verarbeiten will. Für Milchmischvorrichtungen hält das DRP 630392 solche Rührer für besonders wirksam, die die Gestalt einer archimedischen Spirale haben. Das DRP 631458 verwendet Preßluft und das DRP 636454 ein System von feststehenden und rotierenden Stabtrommeln. Ein Trog mit Lochschnecken wird in den DRP 637685, 660491 und 721434 patentbeansprucht. Das DRP 649673 beschreibt Wälzkörper, das DRP 649817 Mischkammern, das DRP 654034 eine Leitrohranordnung und das DRP 654332 einen Umlaufrührer aus Hohlkörpern. Das DRP 656144 bezieht sich lediglich auf die Antriebsart von Rührern und das DRP 660492 auf eine Art Mischpumpe. Die im DRP 669864 gegebene Beschreibung hat eine besondere Rohranordnung im Mischbehälter zum Gegenstand. Die DRP 670057 und 681943 bringen einige allgemeine Vorschläge. Gemäß DRP 680657 ist es zweckmäßig, in Teilströme zu zerlegen, und gemäß DRP 680658 empfiehlt es sich, mit exzentrischen Rührern zu arbeiten. Im DRP 680928 finden sich konstruktive Details für Rührwerke in großen Mischbottichen. Das DRP 683567 mischt mittels Tauchbehältern und das DRP 684341 durch eine Art Segnersches Wasserrad. Das DRP 691545 bezieht sich nur auf den Antrieb. Eine hahnartige Mischvorrichtung wird im DRP 693767 beansprucht. Einzelheiten der Anordnung von Mischschnecken werden im DRP 693768 näher erläutert. Das DRP 703282 bezieht sich auf einen Mischkreisel, das DRP 707300 auf einen Zentrifugal-Mischer, das DRP 714309 auf um Vertikalachsen umlaufende Mischbehälter, das DRP 714791 auf Zahnwalzen, das DRP 715603 auf Umwälzschrauben und endlich das DRP 718950 auf besonders intensiv wirkende Mischschrauben. Im DRP 722636 werden Einzelheiten eines elektrischen Handrührers beschrieben. Das DRP 728408 verspricht sich besondere Erfolge von der exzentrischen Anordnung der Antriebswelle bei Trogrührern. Im DRP 728765 wird ein Kühl- und Heizrührwerk angegeben. Das DRP 730665 stellt einen Rührkreisel unter Schutz, während das DRP 737331 bei seiner Rühreinrichtung einen verschiebbaren Kessel anwenden will. Beim Mischen zäher Stoffe sollen die Mischspalten dem DRP 739485 zufolge aus Scheiben gebildet werden, die auf einer Achse angebracht sind. Im DRP 745491 wird ein Wendelrührer beschrieben. Das DRP 747195 behandelt die Mitverwendung von oberflächenaktiven Zusatzstoffen bei der Herstellung von Mischungen.

Die Patentklasse 50 c 18/01 ist in Sonderheit den Kolloidmühlen gewidmet und verzeichnet, abgesehen von den bereits vorstehend erwähnten Patenten, 38 weitere DRP. Von besonderer Bedeutung sind z. B. die DRP 337429, 387995, 388022 usw., 664915, 682490, 693080, 699101, 708088, 709704 und 736948, die insgesamt die unter dem Namen Plauson-Kolloidmühle bekannt gewordene Konstruktion zum Gegenstand haben. Es sei hier nicht näher auf die Entwicklung dieser Mühle aus der ursprünglichen Form durch Anwendung von Vibration und Fliehkraft eingegangen. Die DRP 427076 und 429015/16 betreffen die Humboldt-Kolloidmühle, indem sie zugleich die bereits in den vor-

stehenden Abschnitten erwähnten DRP 413 143 und 416 062 ergänzen. Die Oderberg-Kolloidmühle wird in den DRP 432 025 und 446 626 in ihren konstruktiven Einzelheiten geschildert. Von den zahlreichen weiteren DRP seien 432 523, 488 354 zuzüglich 502 484, 504 196 zuzüglich 509 759, 652 785, 750 118 und 750 465 wenigstens erwähnt. Auch die DRP 701 745 bzw. 703 473, die sich auf die bekannte Reibmischmühle von Kiesskalt beziehen, haben in dieser Patentgruppe ihren Platz gefunden. Im Ganzen gesehen ist das Streben der Konstrukteure augenscheinlich darauf gerichtet, Kolloidmühlen zu bauen, die unter Kraftersparung dennoch einen ausgezeichneten Effekt bewirken.

Über das Sondergebiet der Emulgier- und Homogenisiermaschinen hat insbesondere Thormann in Kiesers Handbuch der chemisch-technischen Apparate, **1**, S. 250 ff. (Leipzig 1934), einen mustergültigen Überblick gegeben, in dem er die Hauptgesichtspunkte bei der Ausführung derartiger Apparaturen in straffer Gliederung voranstellt. Wir finden im DRP 139 316 eine Vereinigung von Mischkopf, Sieb und Mahlvorrichtung beschrieben. Das DRP 163 372 will einen Kegel mit Gewindegängen benutzen. Das DRP 166 755 homogenisiert Milch mittels einer Spaltpresse, die einen Dorn trägt. Im DRP 168 714 wird ein Kolbenverteiler mit Abschlußkörper in Vorschlag gebracht. Die Vorrichtung gemäß DRP 176 974 weist 2 Schleifkörper auf, die einen Spalt bilden. Maßgebender Faktor im DRP 183 671 ist ein Rohr, das mit einem Pflock oder einem Bolzen mit Rechts- oder Linksgewinde verschlossen ist. Das DRP 189 415 beansprucht ein Misch-Fallrohrsystem. Nach DRP 190 912 ist es geboten, durch Riffelscheiben zu pressen. Vom DRP 204 061 werden Rohre mit engen Durchlässen und vom DRP 204 062 Umlaufscheiben mit turbinenartiger Flüssigkeitsansaugung und -Zerschlagung beansprucht. Das DRP 212 359 bezieht sich auf einen Zentrifugalverteiler, das DRP 221 754 auf Mahlkörper mit Reibscheiben und das DRP 228 128 auf Rohre mit Öffnungen zum injektorartigen Ansaugen von Flüssigkeiten. Das DRP 237 737 rüstet feststehende und rotierende Flächen mit Spindeln aus und auch das DRP 240 874 verreibt mit Hilfe des Arbeitsdruckes von Spindeln. Zwei Reibkörper mit Schleudertrommeln werden im DRP 241 877 in Vorschlag gebracht. Das DRP 253 125 beschreibt eine spiral- oder kreisförmige Flüssigkeitsführung. Die DRP 269 540 und 273 917 lassen Druck über kegelförmige oder stufenförmig abgesetzte Körper wirken.

Im DRP 270 190 wird eine besondere Pumpenkonstruktion beansprucht. Das DRP 271 432 bezieht sich auf kegelförmige Kanäle, das DRP 277 225 auf zwei Flächen, zwischen denen linsenförmige Homogenisierungskörper liegen, das DRP 298 619 auf sich drehende Mischkammern und endlich das DRP 302 755 auf Plattensysteme. Die DRP 304 858, 304 908, 309 717, 309 976, 310 267, 349 345, 401 477, 402 941 und 434 921 verdienen erwähnt zu werden, weil sie sich auf Einzelheiten von Emulgiermaschinen und zwar insbesondere auf die Anordnung der Zerreibkörper, der Homogenisierungsköpfe und der Reibspalten bzw. Achatkegel-Verwendung beziehen. Das DRP 319 728 will die Flächenkörper durch Federdruck sichern. Auf die Antriebsart erstreckt sich das DRP 348 667. Gemäß DRP 367 040 arbeitet man mit Zentrifugen und gemäß DRP 370 299, 371 191 bzw. 380 137 mit Düsenrohren oder Düsenkörpern. Im DRP 384 964 werden Ringe mit Druckkörpern beschrieben. Die DRP 304 042, 387 761 und 392 047 kombinieren Düsen mit Schleuderrädern. Vom DRP 412 412 werden Zerreibkörper unter Schutz gestellt, die aus auswechselbaren Patronen bestehen. Durch die Anordnung bestimmter Kanäle in Vertikalflächen will das DRP 417 040 besondere Wirkungen erzielen. Das DRP 445 320 arbeitet mit Metallplattenscheiben, das DRP 448 255 mit Schaufelrädern, das DRP 466 353 mit Lochrohren, das DRP 479 160 mit Mischflügeln, das DRP 490 273 mit Mischschleiern, das DRP 503 816 mit Rohrströmen und Rührförderern, das DRP 505 890 mit Schleuderscheiben, das DRP 513 023 mit Dünnschichten oder Fäden, das DRP 521 793 mit Mischkolben und endlich das DRP 567 112 mit einer bestimmten Plattenanordnung. Gemäß DRP 522 883 und 572 543 empfiehlt sich die Anwendung von Zentrifugalkräften. Im DRP 575 198 wird ein Flügelrührer unter Schutz gestellt, während sich das DRP 581 826 besondere Erfolge durch Einführung von Zerstäuberrohren unter dem Flüssigkeitsspiegel verspricht. DRP 582 102 über Zentrifugalmischer, DRP 595 986 über Zerstäuber, DRP 603 303 über Zahnradpumpen sowie 605 639 über Kegelläufer in Gehäusen mögen wenigstens erwähnt werden. Das DRP 614 667 hat eine Mehrstufen-Emulsionsmaschine nach dem Prinzip der Kreiselpumpen zum Gegenstand. Nach den Angaben im DRP 614 701 ist es vorteilhaft, zwei Flüssigkeitsströme aufeinander prallen zu lassen. In den DRP 614 914 und 640 646 wird die Verbindung einer Kolbenpumpe mit einem Emulgiertopf beschrieben. Das DRP 616 426 bezieht sich auf eine von Hand betriebene Emulgiervorrichtung. Die Form der Streudüsen nach DRP 645 546 ist besonders für Herstellung von Bitumenemulsionen geeignet. Wenn wir schließlich noch das DRP 651 661 über eine Homogenisierspindel, das DRP 677 646 über eine zahnradpumpenähnliche Vorrichtung, das DRP 694 118 über eine Art Förderschnecken sowie das DRP 733 080 über die Vereinigung von Flügelrädern mit Engspalten erwähnen, haben wir im wesentlichen unseren Überblick über die mechanischen Konstruktionen unseres Gebietes abgeschlossen. Sie werden ergänzt durch die DRP 712 216, 716 231, 718 744 und 727 155, die sich als erste auf die Benutzung von Ultraschallwellen erstrecken.

Im FP 918 114 werden allgemeine Verbesserungen an Emulgiermaschinen beschrieben. Das FP 924 143 setzt sich das Ziel, die Sedimente, die sich bei der Zentrifugierung von Flüssigkeiten abscheiden, durch Trägerlösungen zu entfernen. Gemäß FP 924 870 werden Reaktionsteilnehmer in Zentrifugen gegenläufig geführt. Das AP 2 435 623 will Emulsionen in zylindrischen, perforierten Trommeln unter Wirkung der Zentrifugalkraft aufarbeiten. Auch das FP 941 742 verwendet kontinuierlich arbeitende Filterzentrifugen. Das AP 2 460 884 stellt Suspensionen durch Flüssigkeitsstrahlen mit 10—15 at Druck her. Im AP 2 462 554 wird der Gedanke beansprucht, elektromagnetisch erzeugte Schwingungen von sehr hoher Frequenz auf einen (oder mehrere) mit Stahlkugeln völlig gefüllten Behälter, der durch Vakuum abgeschirmt ist, zu übertragen. Im AP 2 460 019 ist von der Gegenstromführung von Flüssigkeiten die Rede. Das FP 955 603 beansprucht die stufenweise Sättigung von Flüssigkeiten als neu, während das FP 955 443 in Lochwandräumen bei oszillierendem Umlauf arbeitet. Das FP 954 938 bezieht sich besonders auf die Benutzung von Natriumalginat als Emulsionshilfsmittel. Das FP 954 884 erstreckt sich auf eine Kombination von Ausflockung und Dispergierung. — O'Connor, Chem. Engng. **54**, 139 (1947) hat

einen automatischen Separator für nicht mischbare Flüssigkeiten angegeben, der die Gefahr des Spritzens vermeidet.

IV. Verschiedenes

Zur Schaumverhütung benutzt man nach AP 2453351 und 2453352 substituierte Oxyäthanolderivate, nach AP 2449656 Kondensationsprodukte aus Zetylsulfonylchlorid und Diäthylendiamid, nach AP 2469450 disubstituierte Dikarbonsäureamide und nach FP 953838 polymerisierte Methylsiloxane.

Auf die Vereinigung von Emulgierung mit Extraktionsvorgängen zielen das FP 924144, das FP 923476, das FP 920672 und das FP 942299 ab. Allgemeine Beiträge über dieses Thema finden sich in Ind. Engng. Chem. **38**, 1009 (1946); **40**, 53 (1948) und **41**, 35 (1949).

Vorschläge über die Trennung von Emulsionen bzw. von kolloiden Lösungen durch Autoklavenerhitzung bzw. in anderen Fällen durch Absättigung mit Alkalikarbonaten bringen die FP 899331 und 928251. Für die Feinreinigung von Emulsionen, die sich durch Filtrieren oder Zentrifugieren nicht mehr trennen lassen, ist es nach AP 2442234 zweckmäßig, umlaufende zylindrische Filter anzuwenden. Auf das mit unserem Thema in Zusammenhang stehende Gebiet der Zentrifugen (z. B. AP 2467003) erstrecken sich u. a. allgemeine Berichte in Ind. Engng. Chem. **38**, 24, 37 (1946); **39**, 16, 35 (1947); **40**, 8 (1948) und **41**, 19 (1949) bzw. Chem. Ing. Technik **21**, 409 (1949). Auch zum Gebiet der Flotation (AP 2468005, Schwed. P. 124990, Kan. P. 462750) leitet eine Reihe von Übergängen über, hinsichtlich derer auf einige Beiträge in Ind. Engng. Chem. **40**, 28 (1948); **41**, 41 (1949) und Chim. et Ind. **62**, 135 (1949), verwiesen sei. Eine interessante Dekantiervorrichtung aus Rohrsystemen ist in FP 944939 beschrieben. Apparaturen, die zur Klärung von Suspensionen dienen, behandeln: AP 2467003, AP 2472976 und FP 955036.—

Die deutsche Patentklasse 12 s enthält eine Reihe von Patenten über Dispersionsmittel, behandelt aber gleichzeitig derartig viele Übergänge in die Gebiete der Wasch-, Schlichte- und Appreturmittel, daß sie hier abschließend gesondert betrachtet werden muß. Das DRP 622640 verwendet z. B. Einwirkungsprodukte aliphatischer Oxamine auf höhere Alkoholsulfonate. Die DRP 623403 und 629646 kombinieren mit Alkaliphosphaten. Im DRP 623404 werden Abkömmlinge von polymeren Karbonsäuren empfohlen. Die DRP 627055 und 710680 haben Einwirkungsprodukte von Pyridin auf Alkoholsulfonate zum Gegenstand. DRP 632300 ist durch Verwendung von Buchenholzteerdestillaten, DRP 633517 durch Kondensationsprodukte von Benzylalkoholen, DRP 634761 durch kolloide Kalkseifenlösungen und DRP 639281 durch veräthertе Alkylthioschwefelsäuren gekennzeichnet. Wasserlösliche Ester mehrwertiger Alkohole wollen die DRP 634952 und 648596 verwenden, während das DRP 646290 Oxyphosphinsäure-Derivate vorzieht. Perhydrierte Diarylmethane sind gemäß DRP 651414 und 652603 sehr wirksam. Die Schwefelsäureester höhermolekularer Alkohole werden durch das DRP 662092 unter Schutz gestellt. Im DRP 664818 handelt es sich um Kondensationsprodukte aus Äthern, Oxaminen und höhermolekularen Karbon- oder Sulfonsäuren. Das DRP 675934 beschreibt Salze von sauren Schwefelsäureestern des Glyzerinmonododekyläthers. Die Angaben im DRP 681782 beziehen sich auf im Kern alkylierte hydroaromatische Oxyverbindungen, die im DRP 685428 auf eine Kombination von Fettalkoholsulfonaten mit Salzen der Phosphorsäure und aromatischer Sulfonsäuren und die im DRP 686645 auf synthetische Glykoside einkernig substituierter Phenole. Nach DRP 692070 ist es angebracht, Fettsäurehalogenide mit Eiweißstoffen umzusetzen. Das DRP 696904 ist durch Verwendung von Fettalkoholsulfonaten mit Zyklohexanol-Schwefelsäureestern gekennzeichnet. Das DRP 696941 bringt den Vorschlag, Türkischrotöl mit Oxydiphenylen zu emulgieren. Das DRP 702242 will die Kondensationsprodukte von Eiweiß mit Harzsäuren und das DRP 702576 Kombinationen von Mineralölen mit Essigsäureestern verwenden. In den DRP 695866 und 706796 wird als empfehlenswert erachtet, Alkali- oder Erdalkalimetalle auf substituierte hydroaromatische Oxyverbindungen wirken zu lassen. Albuminlösungen sollen nach DRP 709727 und Äthylenglykolkondensate nach DRP 710228 ausgezeichnet brauchbar sein. Im DRP 712374 wird empfohlen, Ätzalkalipulver in Gemischen aus Kohlenwasserstoffölen und Alkoholen zu suspendieren. Das DRP 714973 bedient sich der Oleinalkoholsulfonate. Das DRP 724509 ist insofern allgemeiner Natur, als es die Steigerung der Schaumkraft durch Zusätze von koagulierenden oder peptisierenden Stoffen bewirken will. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffsolen oder dgl. werden im DRP 738604 beschrieben, während sich das DRP 747403 auf die Sulfochlorierung langkettiger Paraffine bzw. das DRP 748376 auf viskose, kolloide Lösungen von Kurrolschen Salzen erstreckt. Die DRP 623482, 723740, 724642, 728768, 744611, 748803, 749308 und 750149 bauen das vorbetrachtete Gebiet nach verschiedenen Richtungen weiter aus, ohne daß auf ihren Inhalt näher eingegangen werden kann.

Zum derzeitigen Stand des Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenrechtes in Deutschland [1])

(Eingegangen am 1. Januar 1951)

A. Bundesrepublik

Durch das 1. Überleitungsgesetz vom 8. 4. 49[2]) wurde das Patentgesetz vom 5. 5. 36[3]), das an sich in Geltung bleibt, den heutigen Verhältnissen angepaßt. Das Gleiche gilt sinngemäß auch für das Warenzeichengesetz vom 5. 5. 36[4]), das Gebrauchsmustergesetz vom 5. 5. 36[5]), das Gesetz betreffend das Urheberrecht von Mustern und Modellen (Ge-

1) vgl. J. Reitstötter, Kolloid-Z. **112**, 162 (1949); ferner u. a. W. Beil, Chem.-Ing.-Techn. **22**, 27, 389, 426 (1950) G. Zennert, Das Patenterteilungsverfahren (Düsseldorf 1950)

2) WiGBl. **1949**, 175; ferner Durchf. V O. v. 1. 10. 49 (BGBl. **1949**, 27)

3) RGBl. **1936**, II 117

4) RGBl. **1936**, II, 134

5) RGBl. **1936**, II, 130

schmacksmustergesetz) vom 11. 1. 76[6]) und das Gesetz betreffend den Schutz von Erfindungen, Mustern und Warenzeichen auf Ausstellungen vom 18. 3. 04[7]).

Das erste Überleitungsgesetz sieht davon ab, eine umfassende sachliche Reform der geltenden Gesetze vorzunehmen; ihr sachliches Gefüge bleibt unberührt. Das Gesetz behandelt ferner nicht das Recht der Angestelltenerfindung: Die zur Zeit dieses Gebiet regelnde Verordnung über die Behandlung von Erfindungen von Gefolgschaftsmitgliedern vom 12. 7. 42[8]) und die Durchführungsverordnung dazu vom 20. 3. 43[9]) bedürfen zwar einer Anpassung an den gegenwärtigen Rechtszustand, doch sind die erforderlichen Vorarbeiten zu einer Reform noch nicht zum Abschluß gebracht, so daß auch dieses Gebiet in einem besonderen künftigen Gesetz erst geregelt werden muß[10]). Auch die Frage der weiteren Gültigkeit der zwischen dem 13. 3. 38 und dem 8. 5. 45 auf Grund von Anmeldungen in Wien erteilten Patente[11]) über den 30. 9. 50 hinaus ist noch nicht geregelt.

Das erste Überleitungsgesetz sieht für Patentanmeldungen ein Prüfungssystem vor, das die Anmeldung unter Fortfall der amtlichen Neuheitsprüfung nach öffentlichem Aufgebot einem Einspruchsverfahren unterwirft. Vor der Bekanntmachung der Anmeldung wird in Abweichung von den bisherigen Gesetzesvorschriften lediglich die Prüfung auf im wesentlichen formale Erfordernisse und die technische Verständlichkeit der Beschreibung vorgenommen. Das Einspruchsverfahren ist damit der wesentliche Verfahrensabschnitt des neuen Systems. Voraussetzung für die Prüfung auf Neuheit ist das Vorliegen eines rechtsgültigen Einspruchs. Werden Einsprüche nicht erhoben, so bleibt es bei der lediglich formellen Prüfung der Anmeldungen. Erfindungen wesentlich militärischer Art auf Gebieten der verbotenen Industrien pp. sind vom Präsidenten des DPA dem militärischen Sicherheitsamt zu melden[12]).

Haben mehrere Erfinder die Erfindung unabhängig voneinander gemacht, so steht das Recht auf das Patent demjenigen Anmelder zu, der oder dessen Rechtsvorgänger die Erfindung vor dem 1. 10. 48 und früher als der andere Anmelder oder dessen Rechtsvorgänger im Inland vollendet und so niedergelegt hat, daß danach die Benutzung durch andere Sachverständige möglich erscheint. Die Anmeldung darf aber nicht nach dem 1. 11. 49 bewirkt worden sein, und die Erfindung muß vor dem 1. 7. 44 vollendet gewesen sein und nicht eine Alt-Patentanmeldung betreffen.

In bezug auf Warenzeichen bringt das Gesetz insofern eine wesentliche Änderung gegenüber dem bestehenden Rechtszustand[13]), als an Stelle der bisherigen Mitteilung von Amts wegen an Inhaber älterer verwechslungsfähiger Zeichen, ähnlich dem Einspruchsverfahren in Patentsachen, eine öffentliche Bekanntmachung der angemeldeten Zeichen vorgesehen ist. Das neue Verfahren stellt somit gegenüber dem vorherigen Zustand eine Belastung der Zeicheninhaber dar, als sie darauf achten müssen, ob gleiche oder ähnliche Zeichen, für die sie bereits den Eintragungsschutz besitzen, von dritter Seite angemeldet werden.

Das Überleitungsgesetz sieht weiterhin vor, daß Altschutzrechte, das sind vom früheren Reichspatentamt erteilte bzw. eingetragene Rechte, zunächst in der Bundesrepublik nicht erlöschen sollen. Es wird lediglich bestimmt, daß Rechte in Fällen, in denen sonst ihr Erlöschen eintreten würde, nicht mehr geltend gemacht werden können. Der Bestand der nach wie vor sich auf das gesamtdeutsche Gebiet erstreckenden Rechte bleibt also unangetastet, und auch eine Teilvernichtung dieser Rechte ist vermieden, was insbesondere in Bezug auf Warenzeichen von Bedeutung ist. Es war aber eine Neuregistrierung beim Deutschen Patentamt erforderlich, wenn man nach dem 30. 9. 50 Rechte aus diesen Altschutzrechten geltend machen will.

Für Altpatente werden die vor dem 1. 7. 48 fällig gewordenen Jahresgebühren nicht erhoben, für aufrechterhaltene Patente sind die nach dem 30. 6. 48 fällig gewordenen und fällig werdenden Gebühren in der Höhe von zwei Dritteln der im Gesetz über die patentamtlichen Gebühren vom 5. 5. 36[14]) enthaltenen Gebührensätze zu entrichten. Sogenannte kriegsverlängerte Patente [VO. vom 10. 1. 42[15])] sind mit Ablauf des 31. Dezember 1949 erloschen. Die Erneuerungsgebühr für eingetragene Warenzeichen wird mit der im Gesetz vorgesehenen Fälligkeit zur Zahlung der Erneuerungsgebühr fällig.

Das Bundeskabinett hat soeben einen Gesetzesentwurf verabschiedet, nach dem der Zeitraum vom 8. 5. 45 bis 7. 5. 50 (also 5 Jahre) auf die Laufzeit gewisser deutscher Patente nicht angerechnet werden soll: es sind die Altpatente[15a]), die nicht vorher bekannt gemacht und — weil die Patentschrift noch nicht gedruckt wurde — nicht in Kraft getreten sind, ferner diejenigen Patente, welche auf Altpatentanmeldungen erteilt werden, bei denen vor dem 8. 5. 45 keine Bekanntmachung erfolgt ist. Auch für die Berechnung der Jahresgebühren bleibt der 5-jährige Zeitraum außer Betracht. Die Ermäßigung der Jahresgebühr des 1. ÜG tritt nicht ein.

Eine Frist zur Wiedereinsetzung von 2 Monaten ab Inkrafttreten des Gesetzes gerechnet wird dem Schutzrechtinhaber gewährt, der den Antrag auf Aufrechterhaltung bzw. Weiterbehandlung nicht rechtzeitig, d. h. bis 30. 9. 50 gestellt hat. Ausländer haben die Vergünstigung des Gesetzes nur bei Gegenseitigkeit.

Alt-Patentanmeldungen können auf Antrag ebenfalls weiter behandelt werden, desgleichen Alt-

6) RGBl. **1876**, 11

7) RGBl. **1904**, 141, vgl. auch die Änderungen v. 3. 2. 1949 (WiGBl. **1949**, 13)

8) RGBl. **1942**, I, 466

9) RGBl. **1943**, I, 257

10) Vgl. u. a. W. Beil, Chem.-Ing.-Techn., **22** (1950) 70; auch H. Kirchhoff, Das Deutsche Patentwesen, II. Aufl. Berlin 1949; R. Linde, Patent- und Erfinderrecht, Berlin 1949 sowie E. Reimer. Das Recht der Angestellten-Erfindung (Berlin 1948).

11) VO. v. 28. 4. 38 (RGBl. **1938**, I, 456); VO. v. 17. 6. 38 (RGBl. **1938**, I, 638); und VO. v 20. 9. 38 (RGBl. **1938** I, 1862); vgl. ferner J. Reitstötter, GRUR **51**, 393 (1949) H. Porias, ebenda **52** (1950) 49;

12) Gesetz No. 17 der Alliierten Hohen Kommission betr. die Überwachung der Patentanmeldungen auf gewissen Gebieten der Forschung und Produktion, v. 16. 12. 49 [ABl. Hoh. All. Komm., **1949**, 74, Auszug in Chem.-Ing.-Techn. **22**, 204 (1950); vgl. ferner Fr. Frowein, Forschungskontrolle in Westdeutschland, ebenda **22**, 47 (1950); Ges. No. 24 der All. Hoh. Kommission vom 30. 3. 1950 (Dtscher- Wortlaut im B. Anz. No. 96 v. 12. 5. 1950).

13) Warenzeichengesetz v. 5. 5. 36 (RGBl. **1936** II, S. 134)

14) RGBl. **1936**, II, 142

15) RGBl. **1942**, II, 116

15a) VO. v. 12. 5. 43 (RGBl. **1943** II, S. 150)

Warenzeichenanmeldungen, dagegen nicht Gebrauchsmusteranmeldungen.

Nichtigkeitsklagen, Zwangslizenzklagen und Zurücknahmeklagen, die vom früheren Reichspatentamt bzw. Reichsgericht nicht rechtskräftig abgeschlossen worden sind, werden nicht weitergeführt; sie können aber aufs neue erhoben werden.

B. Deutsche Demokratische Republik

Am 1. 10. 50 ist das Patentgesetz vom 6. 9. 49 für die Deutsche Demokratische Republik[16]) in Kraft getreten und das bisher geltende Recht außer Kraft gesetzt worden. Auch das Recht der Erfinder wird durch dieses Gesetz geregelt. Die Aufgaben aus diesem Gesetz hat am 1. 10. 50 das Patentamt der DDR[17]) in Berlin übernommen. Ein Warenzeichengesetz für die DDR ist zu erwarten.

Die Hauptunterschiede des Patentgesetzes für die DDR gegenüber dem bisherigen deutschen Patentgesetz vom 5. 5. 36 sind folgende: Es werden je nach Wahl der Anmelder Wirtschaftspatente oder Ausschließungspatente erteilt.

Die Benutzung des Wirtschaftspatentes steht dem Patentinhaber und demjenigen zu, den das Patentamt bestimmt. Die Anmeldung einer Erfindung aus einem volkseigenen Betrieb, einem staatlichen Forschungsinstitut oder einer ähnlichen Institution der DDR führt stets zu einem Wirtschaftspatent.

Die Benutzung des Ausschließungspatentes, dessen Gebühren höher sind als diejenigen des Wirtschaftspatentes, steht allein dem Patentinhaber zu.

Die Patente werden nach Anerkennung der Neuheit und Patentfähigkeit ohne vorhergehende Bekanntmachung erteilt und gedruckt (amtliches Prüfungsverfahren, kein Einspruchsverfahren).

Erteilte Patente können auf Antrag des Patentinhabers berichtigt und eingeschränkt werden. Einem Nichtigkeitsverfahren muß eine Aufforderung an den Patentinhaber zur Patentberichtigung vorangegangen sein.

Das Patentamt hat eine Patentabteilung (Prüfung, Erteilung, Berichtigung, Nichtigkeitserklärung) und eine Wirtschaftsabteilung (Betreuung der Erfinder, Erprobung von Erfindungen, Beurteilung der Vergütung für Patentbenutzung).

Ein mit technischen und rechtskundigen Richtern besetztes besonderes Patentgericht entscheidet über Klagen wegen Patentverletzung, bei einem Streitwert über 2000 DM ist Berufung an das Oberste Gericht der DDR möglich.

Beim Patentamt wird eine Schiedsstelle gebildet, die vor allem zur Entlastung der Gerichte in Vergütungsstreitigkeiten in Bezug auf Wirtschaftspatente tätig werden soll.

Um den Erfindern die Erlangung, Geltendmachung und Anfechtung von Patenten mit geringem oder gegebenenfalls ohne Kostenaufwand zu ermöglichen, ist ein Büro mit technisch qualifizierten, rechtskundigen Angestellten vorgesehen, die für Erfinder Anmeldungsunterlagen und Schriftsätze ausarbeiten und sie vor dem Patentamt vertreten.

Im Ausland wohnende Anmelder bedürfen eines zugelassenen Vertreters. Als solche gelten zunächst die in die Liste beim früheren Reichspatentamt eingetragenen Patentanwälte.

Am 8. 5. 45 in Kraft gewesene deutsche Altpatente können nach dem 31. 3. 51 im Gebiet der DDR nur geltend gemacht werden, wenn vorher vom berechtigten Inhaber die Aufrechterhaltung als Wirtschafts- oder Ausschließungspatent beantragt worden ist. Ebenso sind Alt-Patentanmeldungen, deren Weiterverfolg gewünscht wird, zur Registrierung anzumelden. Altschutzrechte enteigneter Unternehmen werden für den Inhaber registriert, auf den das Unternehmen übergegangen ist. Monopolorganisationen können aus Altschutzrechten keine Rechte herleiten.

Für Patentanmeldungen, die beim Büro für Erfindungswesen bereits hinterlegt sind, ist bis zum 31. 12. 50 die Anmeldegebühr zu ergänzen.

Durchführungsbestimmungen sind noch nicht erlassen, so daß zur Zeit über die formalen Anforderungen und über die Höhe der Gebühren noch nichts gesagt werden kann.

C. Berlin

1. Westsektoren: Am 29. 9. 50 ist das Berliner Erstreckungsgesetz vom 20. 9. 50[18]) in Kraft getreten.

Von diesem Tag an gelten nur die im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland (westliche Besatzungszonen) in Kraft befindlichen Patente, Gebrauchsmuster und Warenzeichen. Es können die im Kriege ohne Gebühr verlängerten deutschen Patente nunmehr auch in den Westsektoren von Berlin nicht mehr wie bisher geltend gemacht werden.

2. Ostsektor: Am 9. 10. 50 ist ein entsprechendes Erstreckungsgesetz[19]) der DDR auch für den Sowjet-Sektor in Kraft getreten.

Nach den Bestimmungen des PG. für die DDR vom 6. 9. 50 angemeldete, erteilte oder aufrechterhaltene Patente sind auch für den Ostsektor Groß-Berlins rechtswirksam. Auch die Zuständigkeit des Amtes für Erfindungs- und Patentwesen der DDR, des Patentgerichtes und des Obersten Gerichts der DDR, soweit dieses in Patentstreitigkeiten zuständig ist, erstreckt sich auch auf Ost-Berlin.

D. Ausland

Ausländische gewerbliche Schutzrechte Deutscher, die vor dem 8. 5. 45 im Ausland angemeldet, erteilt oder eingetragen waren, müssen praktisch als verloren betrachtet werden.

Im Londoner Abkommen vom 27. 7. 46[20]) verpflichten sich die Signatarstaaten mit Wirkung vom 1. 1. 47, die ausschließlich in deutschem Besitz befindlichen Patente (nicht aber Warenzeichen) der Öffentlichkeit bereitzustellen oder zum öffentlichen Besitz zu erklären, oder sie den Untertanen aller Signatarstaaten dauernd zur Erlangung von Lizenzen anzubieten.

Diesem Abkommen sind beigetreten: Abessinien, Ägypten, Arabien, Saudi-Arabien, Belgien, Bolivien, Canada, Cuba, Chile, Dänemark, Dominikanische Republik, Ecuador, Frankreich, Großbritannien, Guatemala, Haiti, Honduras, Indien, Israel, Iran, Irak, Jugoslavien, Libanon, Luxemburg, Neuseeland, Nicaragua, Niederlande, Norwegen, Panama, Paraguay, Polen, San Salvador, Südafrikanische Union, Syrien, Tschechoslowakei, Türkei, USA, Venezuela, ferner hat Großbritannien

16) GBl. v. 16. 9. 1950, 989;
17) G. v. 6. 9. 1950 (GBl. **1950**, 1000);
18) VOBl. Groß-Berlin (West) **1950**, I, 419
19) VOBl. Groß-Berlin (Ost) **1950**, I, 308
20) GRUR **50**, 47 (1948)

für die meisten seiner Kolonien und Schutzgebiete den Beitritt erklärt. Nicht unterzeichnet haben das Abkommen Argentinien, Australien, Brasilien, Italien, Schweden, Schweiz, Spanien und Portugal.

Im Washingtoner Abkommen vom 25. 5. 1946[21]) verpflichtet sich die Schweiz, daß kein einem Deutschen zustehendes gewerbliches Schutzrecht, das vor dem 1. 1. 48 erworben ist, ohne Zustimmung der Verrechnungsstelle verkauft werden darf. Dem Abkommen sind beigetreten: USA, Frankreich und Großbritannien, auch im Namen von Ägypten, Albanien, Australien, Belgien, Dänemark, Griechenland, Indien, Jugoslavien, Luxemburg, Niederlande, Neuseeland, Norwegen, Tschechoslowakei, Südafrikanische Union.

Sinngemäß das gleiche Abkommen wurde am 18. 7. 46 mit Schweden geschlossen[21a]).

Für das Saargebiet gilt die französisch-saarländische Patentkonvention vom 15. 12. 48[22]).

Gemäß Kontrollratgesetz 5 vom 30. 10. 45[23]) fallen unter die beschlagnahmten ausländischen Vermögensrechte deutscher Inhaber auch Warenzeichen und Warenzeichenanmeldungen, die an sich vom Londoner Abkommen nicht erfaßt werden. Trotzdem haben die einzelnen Staaten bereits verschiedene Maßnahmen gegen die deutschen Auslandsmarken ergriffen[24]).

I. Fortbestand der deutschen Auslandswarenzeichen,

1. keine materielle Beeinträchtigung
   a) Uneingeschränkter Fortbestand der deutschen Auslandswarenzeichen (Indien, Irland, Island, Israel, Malta, Österreich, Portorico, Portugal, Salvador, Türkei, Uruguay);
   b) Zurückstellung der Entscheidung bis zum Friedensvertrag (Ägypten, Canada, Ceylon, Chile, Großbritannien, Italien, Japan, Neuseeland, Polen);
2. Beschlagnahme der deutschen Warenzeichen
   a) Beschlagnahme ohne Beeinträchtigung (Frankreich, Griechenland, Iran, Irak, Jugoslavien, Kuba, Liechtenstein, Paraguay, Schweiz, Siam, Südafrikanische Union, Syrien, Tanganjica);
   b) Beschlagnahme unter teilweiser Lizenzvergebung (Australien, Belgien, Luxemburg, Niederländisch-Indien, Straits-Settlements, USA);
   c) Beschlagnahme unter teilweiser Weiterveräußerung an Dritte (Argentinien, China, Dänemark, Dominikanische Republik, Ecuador, Guatemala, Kolumbien, Mexiko, Nicaragua, Niederlande, Norwegen, Peru, Spanien, Schweden, Venezuela);

II. Enteignung oder Löschung der deutschen Warenzeichen,

1. Enteignung zugunsten des Staates (Bulgarien, Finnland, Rumänien, Sowjetunion, Tschechoslowakei, Ungarn);
2. Löschung mit teilweiser Möglichkeit der Wiedereintragung für Dritte (Bolivien, Brasilien, Costa-Rica, Haiti, Honduras, Panama).

Auslandsneuanmeldungen von Patenten, Mustern und Warenzeichen durch Deutsche sind grundsätzlich wieder in der Mehrzahl der Länder möglich. Für die Bundesrepublik und Berlin (West) hatte die Joint-Export-Import-Agency, die JEIA, Anweisung Nr. 24 vom 20. 8. 48[25]) erlassen. Diese sieht vor, daß für diesen Personenkreis Devisen zur Verfügung gestellt werden könnten entweder aus den Devisenbonus-A-Mitteln, falls diese dem Anmelder zur Verfügung stehen, oder von einem Ausländer, oder endlich aus eigenen Mitteln der JEIA. Alle gewerblichen Schutzrechte, die im Ausland durch Anmeldung von Patenten usw. erworben worden sind, unterliegen den Bestimmungen des Gesetzes Nr. 53 der US-Militärregierung bzw. den entsprechenden Bestimmungen der anderen Besatzungsmächte. Jede Veräußerung, Lizenzgewährung, Übertragung oder sonstige Abtretung irgendeines Eigentumsrechtes, das den Bestimmungen des Gesetzes Nr. 53 bzw. den entsprechenden Bestimmungen unterliegt, durch Deutsche ist verboten, es sei denn, daß die vorschriftsmäßige Genehmigung durch die jeweilige Militärregierung oder deren Weisung erfolgt. Der Geltungsbereich der JEIA-Anweisung Nr. 24 erstreckte sich auf Australien, Belgien, Brasilien, Canada, Chile, Columbien, Costa Rica, Dänemark, Dominikanische Republik, Ecuador, Frankreich, Griechenland, Großbritannien und Nordirland, Haiti, Honduras, Indien, Irland, Island, Italien (für Wz.), Japan, Luxemburg, Neuseeland, Niederlande, Norwegen, Österreich, Pakistan, Panama, Peru, Portugal, San Salvador, Schweden, Schweiz, Südafrikanische Union, Syrien, Türkei, Ungarn, USA, Venezuela.

Auch können wieder Fabrik- und Handelsmarken international registriert werden[26]).

Außerdem besteht noch die grundsätzliche Möglichkeit zur Anmeldung gewerblicher Schutzrechte in der UdSSR bei einer Dienststelle der SMAD in Berlin-Friedrichsfelde.

Die Frage, ob Deutschland dem Pariser Unionsvertrag[27]) bzw. dem Madrider Markenabkommen[28])

21) GRUR **50** 46 (1948)

21a) Deutsche Übersetzung von PMZ. **51**, 42 (1948)

22) ABl. Saarland **1950**, No. 32 v. 3. 6. 1950; vgl. auch VO v. 6. 7. 1950, ebenda **1950** No. 51 v. 16. 8. 1950 753;

23) ABl. Kontrollrat i. Deutschland v. 30. 11. 45, 27; Anordnung v. 10. 5. 1946 [PMZ. **51**, 27 (1948)]

24) Vgl. M. Röttger u. A. Krieger, Die deutschen Auslands-Warenzeichen und das Markenrecht im Ausland, Berlin 1950.

25) Öff. Anz. No. 81 v. 8. 9. 1949; ferner H. Sünner, GRUR **52**, 197 (1950)

26) VO v. 9. 11. 22 (RGBl. **1922**, II, 778) und VO v. 6. 12. 1949 (BGBl. **1949**, 33)

27) Pariser Verbandsübereinkunft vom 20. März 1883 zum Schutze des gewerblichen Eigentums, revidiert in Brüssel im Jahre 1900, in Washington im Jahre 1911, in Haag im Jahre 1925 (RGBl. **1928**, II, 176) und in London am 2. Juni 1934. (RGBl. **1937**, II, 583)
[Die fettgedruckten Länder haben die Londoner Fassung ratifiziert. Für die in gewöhnlicher Schrift gedruckten Länder gilt die Haager Fassung: Für die in Kursiv-Schrift gedruckten Länder gilt noch der Washingtoner Text]:
Australien nebst Papua und dem Mandatsgebiet Neuguinea, der Insel Norfolk und dem Mandatsgebiet Nauru, **Belgien**, Brasilien, *Bulgarien*, Canada, *Cuba*, **Dänemark nebst Faröer Inseln**, **Deutschland**, *Dominikanische Republik*, *Finnland*, **Frankreich**, **Algerien und Kolonien**, *Griechenland*, **Großbritannien und Nordirland**, *Ceylon*, Palästina (mit Anschluß Transjordaniens), Tanganyika, Trinidad und Tobago, **Singapur**, *Irland*, Italien, Eritrea, Libyen, **Japan**, **Korea**, **Formosa**, **Süd-Sachalin**, Jugoslavien, **Libanon**, Liechtenstein, **Luxemburg**, **Marokko (französische Zone)** **Mexiko**, **Neuseeland**, **Westsamoa**, **Niederlande**, **Niederländische Antillen**, **Indonesien**, **Surinam**, **Norwegen**, **Österreich**, Polen, **Portugal nebst Azoren und Madeira**, *Rumänien*, Schweden, **Schweiz**, Spanien, Spanische Kolonien, Spanisches Protektorat von Marokko, **Südafrikanische Union**, **Syrien**, **Tanger**, Tschechoslowakei, **Tunis**, Türkei, Ungarn, **Vereinigte Staaten von Amerika**.

weiterhin angehört, kann in Bezug auf die Bundesrepublik jetzt bejaht werden[29]).

Das Gesetz Nr. 8 der Alliierten Hohen Kommission vom 20. 10. 49[30]) gewährt die in ihm benannten verschiedenen Rechtswohltaten an ausländische Staaten und Staatsangehörige nur unter der Bedingung, daß die in Betracht kommenden Länder vor dem 1. 4. 50 dem Deutschen Patentamt amtlich mitteilten, daß sie die Einreichung von Anmeldungen gewerblicher Schutzrechte Deutscher zulassen und die Darmstädter und Münchener Prioritäten mindestens in dem durch die Pariser Verbandsübereinkunft bestimmten Umfange gewähren. Hiermit ist für die ab 1. 10. 49 in München bzw. Darmstadt[31]) oder Berlin[32]) eingereichten Anmeldungen der Weg ins Ausland unter Benutzung der deutschen Priorität gesichert; auch I. R.-Marken können angemeldet und Rechte daraus geltend gemacht werden.

E. Deutsche Behörden

Mit Angelegenheiten des deutschen gewerblichen Rechtsschutzes befassen sich folgende Dienststellen:

1. Das Deutsche Patentamt in München[33]). Es führt die Aufgaben des früheren Reichspatentamtes für die deutsche Bundesrepublik und West-Berlin weiter.
2. Das Deutsche Patentamt, Dienststelle Berlin, Berlin SW 61.
   Es werden alle Eingaben an das Deutsche Patentamt, insbesondere Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenanmeldungen mit prioritätsbegründender Wirkung und Zahlungen entgegengenommen.
   Ferner werden die vom Deutschen Patentamt bekanntgemachten Patent- und Warenzeichenanmeldungen ausgelegt, die gesamten Altschutzrechte verwaltet und damit zusammenhängende Vorgänge bearbeitet.

2a. Das Oberste Bundesgericht in Karlsruhe (Baden).
   Es entscheidet über Berufungen gegen Urteile des Deutschen Patentamtes in Nichtigkeits-, Zwangslizenz- und Zurücknahmeklagen.

3. Das Reichspatentamt in Suspension, Berlin SW 61.
   Es verwaltet treuhänderisch Akten, Register, Rollen und Unterlagen des ehemaligen Reichspatentamtes. Es hat einen Auskunftsdienst, der auf Antrag Nachforschungen nach dem Stand der Technik durchführt.
4. Das Patentamt der Deutschen Demokratischen Republik, Berlin N 4.
   Es werden prioritätsbegründende Patentanmeldungen für das Gebiet der DDR und für den östlichen Besatzungssektor von Groß-Berlin entgegengenommen und die sonstigen Aufgaben gemäß dem PG. vom 1. 10. 50 wahrgenommen; ferner bestehen in Berlin das Patentgericht und das Oberste Gericht der DDR. (Stand 25. 12. 50).

J. Reitstötter (Berlin)

---

28) Madrider Abkommen betr. die internationale Registrierung von Fabrik- oder Handelsmarken vom 14. April 1891, revidiert in Brüssel im Jahre 1900, in Washington im Jahre 1911, in Haag im Jahre 1925 (RGBl. **1928**, II, 196) und in London am 2. Juni 1934 [Unterscheidungen nach Fettdruck, gewöhnlicher Schrift und Kursiv-Schrift wie in Fußnote 27].
Cuba, Brasilien, Indonesien und Mexiko sind aus der Zugehörigkeit zum Madrider Marken-Abkommen mit Wirkung vom 22. 4. 1932, 8. 12. 1934, 4. 11. 36 und 10. 3. 1943 ausgeschieden. Diese vier Länder haben jedoch ausdrücklich erklärt, daß die internationalen Marken, die vor dem Datum, an dem ihr Ausscheiden rechtswirksam wurde, geschützt worden sind, in ihren Ländern so lange Schutz genießen würden, wie die Dauer des internationalen Schutzes anhält.
Belgien, **Deutschland**, **Frankreich**, **Algerien und Kolonien**, Italien, Eritrea, Libyen, Jugoslavien, Liechtenstein, **Luxemburg**, **Marokko (französische Zone)**, **Niederlande**, **Niederländische Antillen**, **Surinam**, **Österreich**, **Portugal nebst Azoren und Madeira**, *Rumänien*, **Schweiz**, Spanien, Spanische Kolonien, Spanisches Protektorat von Marokko, **Tanger**, Tschechoslowakei, **Tunis**, Türkei, Ungarn.

29) Bl. f. PMZ., **52**, 102, (1950)

30) ABl. der All. Hoh. Komm. No. 2 v. 27. 10. 1949, 18; vgl. ferner Gesetz No. 39 v. 3. 9. 1950 (ebenda, S. 600); sowie die (deutsche) 1. Durchf.-VO. v. 8. 5. 1950, verkündet im BGBl. No. 34 v. 10. 8. 1950, 357

31) Bekanntmachung v. 24. 7. 1948 (WiGBl. **1948**, 78)

32) Bekanntmachung v. 30. 9. 1948 (WiGBl. **1948**, 110)

33) G. v. 12. 8. 1949 (WiGBl. **1949**, 251); vgl. ferner Öff. Anz. **1949**, No. 76, S. 6

Tagungsberichte

Partition Chromatography (Trennungs-Chromatographie)

Nach einem Sonderbericht über die Biochemical Society Symposia Nr. 3 (London, Oktober 1948), herausgegeben von R. T. Williams in Zusammenarbeit mit R. L. M. Synge

(Cambridge 1950) (103 Seiten)

Von H. Thiele (Kiel)

(Eingegangen am 16. November 1950)

Baldwin, Martin, Sanger, Partridge, Dent, Bate-Smith, Elsden, Levi und Synge berichten über den Stand der **Trennungschromatographie**, wie er sich auf einem Symposium in der Londoner Schule für Hygiene und Tropenmedizin im Oktober 1948 darstellte.

Nach einem Vorwort von Baldwin bringt Martin einige theoretische Ansichten und vergleicht die Chromatographie einmal mit einer Gegenstromextraktion ausgehend von Raoults Gesetz. Er betont dabei Fragen des Verteilungskoeffizienten und der van der Waals-Kräfte. Wasser-

stoffbrücken sind von großer Bedeutung, sie sind stärker als van der Waals-Kräfte. Noch stärker sind Ionenbindungen, aber man kann sie durch Wahl geeigneter Puffer abschwächen. Andererseits aber ist die Theorie der Entwicklung durch Verdrängung nur für Adsorptionssäulen entwickelt worden. — Sanger berichtete über die Anwendungen bei Untersuchung der Proteine und Peptide. — Als nächster bringt Dent Untersuchungen über Aminosäuretrennung und kündigt eine Vervollkommnung seines Atlas der Fleckenkarten von einigen 60 Aminosäuren an. Dent untersucht speziell die Verdauung, Aufnahme und Ausnützung der Proteine im Versuchstier. Wichtig wäre es, wenn, wie es scheint, dieser Weg zur Frühdiagnose von Erkrankungen auf der Grundlage eines falschen Protein- oder Aminosäurenstoffwechsels, etwa der akuten gelben Leberatrophie, der progressiven Muskelatrophie, Fankoni-Syndrom, Zystinurie und Phenylketonurie, multiples Myelom, Bence-Jones-Krankheit und anderer Erfolg bringt. — Partridge hält bei der Analyse und Trennung von Kohlehydraten als Sprühreagenz Anilin-Oxalat und Naphthoresorzinol für geeignet. — Bate-Smith wendet bei der Trennung von Flavonen und anderen Phenolen besondere Vorsichtsmaßregeln an. Er läßt das Gemisch drei Tage stehen und dann eine beigemischte Kontrollsubstanz mitlaufen. Das Papier wird zuvor 24 Stunden lang dem Dampf der Entwicklungsflüssigkeit ausgesetzt. Die Chromatographie wird auf 0,5° thermokonstant durchgeführt. Papierstreifen, deren R_F-Werte für die Kontrollstoffe um mehr als ± 0,02 abweichen, werden verworfen. Einige Regeln für R_F-Werte in Abhängigkeit von bestimmten Gruppen werden angegeben. Bei der Diskussion bemerkt Rimington, daß die R_F-Werte eine lineare, umgekehrte Abhängigkeit von der Zahl der COOH-Gruppen bei Porphyrinen haben. — Elsden zieht Kieselgel für die Trennung von Fettsäuren vor, wenn man das p_H richtig einstellt. Gepufferte Adsorptionssäulen haben gleichmäßige Zonen ohne Einschnürung. Neuerdings präpariert er das Filterpapier mit auf 3% verdünntem Latex, verwendet Methanol als bewegliche Phase und trennt auf diese Weise die Ester der Fettsäuren. Die Ionisation der Säuren wird durch Mineralsäuren herabgesetzt und durch ganz wenig mitlaufendes Thymolblau kontrolliert. Butanol mit Ameisensäure dient als Entwickler. — Levi beschreibt die Vorteile der Chromatographie mit anderen Flüssigkeiten außer Wasser als stationäre Phase. Ramsay und Patterson ist es gelungen, auf diese Weise Hexachlorzyklohexane zu trennen. — Ein allgemeiner Überblick von Synge gegeben, beschließt den gesamten Bericht, welcher mit zahlreichen Zitaten aus der Literatur vervollständigt ist.

Kristall-Wachstum

Crystal Growth

Bericht über Discussions of the Faraday Society Nr. 5, 366 S. 35 Tafeln und zahlreiche Abbildungen im Text 30 s. (London 1949)

Von H. Hentschel (Wiesbaden)

(Eingegangen 9. 11. 1950)

Das hochinteressante Werk bringt Referate und Diskussionsbemerkungen von Arbeiten, die auf einer Tagung der Faraday Society über das Thema **Kristallwachstum** (12.—14. April 1949) vor mehr als 300 Tagungsteilnehmern zur Diskussion standen. Der Inhalt umfaßt 7 Arbeiten allgemeiner überblicklicher Art und 42 Arbeiten über spezielle Themen und vermittelt die Ergebnisse theoretischer und experimenteller kristallographischer Untersuchungen, die während des 2. Weltkrieges und danach vorwiegend in England und USA durchgeführt wurden (31 Arbeiten aus England, 11 aus USA, 3 aus Frankreich, 4 aus Deutschland).

Es ist unmöglich, der Fülle des Gebotenen einigermaßen gerecht zu werden. Allen Fachkollegen, die sich mit der physikalischen Chemie des Festen theoretisch oder praktisch (auch wirtschaftlich) befassen, ist das Studium des Bandes dringend zu empfehlen. Es vermittelt neben einer Großzahl experimenteller Daten, insbesondere auch durch die mitgedruckten Diskussionsbemerkungen wertvollste Anregungen für viele Fragen, die das Gebiet kristalliner Feststoffe betreffen oder tangieren.

E. Garners allgemeine Einführungen skizzieren kurz die historische Entwicklung unserer Vorstellungen von Keimbildung und Kristall-Wachstum und zeigen überblicklich, in welchem Umfang und von welchen Seiten Bedürfnisse (auch technischer Art) für experimentelle Untersuchungen über Kr.-Bildungen und Wachstumsvorgänge vorliegen.

Zur **Theorie des Kristall-Wachstums,** der 1. Gruppe von Beiträgen, haben solche geliefert: F. Mott mit einer kurzen Vorstellung des gegenwärtigen Standes der Theorien, die sich bis jetzt ausschließlich mit Keimbildung und Wachstum aus der Gasphase befassen, N. Stranski: „Gleichgewichtsformen der Kristalle", die Auseinandersetzungen mit experimentellen Ergebnissen einschließt, K. Molière, W. Rathje und N. Stranski: „Oberflächenstrukturen von Ionen-Kristallen", K. Burton und N. Cabrera: „Kr.-Wachstum und Oberflächen-Struktur"; C. Frank „Einfluß von Gitterstörungen auf das Kristall-Wachstum". Letzterer versucht eine interessante Überbrückung der Diskrepanz, die zwischen der kinetischen Theorie der Keimbildungen und des idealen Wachstums (Volmer, N. Stranski, R. Becker u. a.) einerseits und ihren realen fehlerhaften Bezugskörpern andererseits besteht. R. Becker schließlich betrachtet die Kinetik der Keimbildungen und der statistischen Theorie der Kondensation.

Die Diskussion zu dieser Gruppe mit 13 Beiträgen bezieht sich überwiegend auf die C. Franksche Arbeit.

Sie geht aus von der Annahme einer Verzerrung von Gittergeraden, die eine schraubenförmige Gitterstörung in gewissen Nachbarbereichen

rund um diese Gittergeraden zur Folge hat. Durch diese Vorstellung ergeben sich auf denjenigen Kristallflächen, die senkrecht auf den verzerrten Gittergeraden stehen, Verstellungsstufen, die Bruchteile des Gitterebenenabstandes ausmachen. Damit wird bei Wachstum der Kristallfläche die Bildung neuer perfekter Lagen, also neue 2-dimensionale Keimbildung unnötig, und es wird erklärbar, daß Kristallwachstum in Übereinstimmung mit dem Experiment bei wesentlich niedrigeren Übersättigungen erfolgt, als es der Theorie entspricht. Bunn, ein Gegner der Frankschen Theorie, ist nicht überzeugt von der Notwendigkeit der Einführung von Gitterstörungen zur Erklärung des Kristallwachstums bei niedrigen Werten der Übersättigung. Er glaubt, daß der experimentell bestätigte Befund eines Wachstums hochindizierter Vizinalflächen den Gegensatz zwischen Theorie und Erfahrung auch schon überbrückt. [In neuerer Zeit konnten von Griffin auf ausgesucht guten Exemplaren von Beryllkristallen aus dem Bestand des Britischen Museums Linien der Art beobachtet werden, wie sie Franks 2 Jahre frühere theoretische Voraussage verlangt. Sie wurden bisher nur an diesen Beryllkrystallen gefunden, erfüllen alle Sonderforderungen der Frankschen Theorie, und was das Aufregendste ist, durften nach den normalen Bedingungen der gewöhnlichen Optik im Mikroskop garnicht sichtbar werden, wie es tatsächlich der Fall ist.]

Die 2. Gruppe: **Keimbildung und normales Wachstum** wird durch eine Arbeit von J. Dunning über die Anwendbarkeit einer Theorie der Keimbildung durch Zerfall einer festen Lösung auf die Keimbildung aus einer flüssigen Lösung eingeleitet.

Zwei weitere Arbeiten von J. Dunning nebst Mitarbeitern behandeln theoretisch und experimentell die Kinetik der Kristallisation aus einer Lösung. Ferner sind beteiligt C. W. Bunn und Mitarbeiter (Kr.-Wachstum aus Lösungen: 1. Lagenbildung auf Kristallflächen, 2. Einfluß des Konzentrations-Gradienten auf die Wachstumsverhältnisse. Bericht über experimentelle Versuche von ca. 18 Jahren!), Mc Crone (Korngrenzenwanderung und Kornwachstum), A. R. Ubbelohde (die Rolle der Diffusions-Potentiale beim Wachstum von Ionenkristallen), N. H. Hartsborne (die lineare Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen) und S. Zerfoss und Mitarbeiter (Kristallwachstum bei hohen Temperaturen).

Mit den Kristallisationsverhältnissen bestimmter Substanzen befassen sich eine Reihe weiterer Arbeiten (über AgCl, Na-chlorat, Ammon-Nitrat und Quarz) von C. W. Davies, VanHook, S. Fordham, F. Humphreys-Owen und A. C. Swinnerton, z. T. nebst Mitarbeitern.

Die Diskussion über die Arbeiten dieser Gruppe umfaßt 30 kleinere Beiträge. Sie bezieht sich vorwiegend auf die von J. Dunning und von W. Bunn vorgelegten Ergebnisse, und es kommen dabei u. a. zur Sprache neben einem interessanten Erfahrungsaustausch: Schwierigkeiten der Bestimmung der Übersättigungen, die Diskrepanz zwischen theoretischen und experimentellen Übersättigungen, die als kritische Werte für Keimbildung angesprochen werden, und für die es z. Zt. keine befriedigende Erklärung gibt, Einwände gegen vorgebrachte Ansätze, gegen Deutungen experimenteller Ergebnisse und anderes mehr.

Die 3. Gruppe: **Anomales und beeinflußtes Kristallwachstum.** „Eine Diskussion über anomales Kristallwachstum schließt ein, daß wir wissen, was unter normalem Wachstum zu verstehen ist, aber davon sind wir weit entfernt". So kennzeichnet A. F. Wells treffend die Situation in seiner Einführung.

Den Problemen des Kristallhabitus in Abhängigkeit von äußeren Bedingungen sind mehrere Arbeiten von H. E. Buckley gewidmet („Habitus-Wandlung in Kristallen als Ergebnis der Einführung von Verunreinigungen während des Kr.-Wachstums"), A. Butchart und J. Whetstone: „Der Einfluß von Farbstoffen auf den Kristall-Habitus einiger Oxy-Salze", J. Whetstone: „Der Einfluß einer Kr.-Habitus-Änderung auf das Absetzen anorganischer Oxy-Salze". B. Raistrick liefert ferner einen Beitrag über den Einfluß fremder Ionen auf das Kristall-Wachstum aus einer Lösung. Technisch wichtige Probleme stehen bei diesen Arbeiten z. T. im Vordergrund des Interesses. Der Frage des Einflusses des Druckes auf die Kristallisation ist ein Beitrag von C. W. Correns-Göttingen („Kristallwachstum und Auflösung unter linearem Druck") gewidmet. F. Seitz gibt in einem größeren Beitrag einen rechnerischen Ansatz für „die Umordnung von Feststoffen durch die Einwirkung schneller Massenteilchen", einer Frage von zeitgemäßem Interesse. Dem orientierten Aufwachsen gilt nach wie vor besondere Aufmerksamkeit: H. van der Merwe entwickelt in seinem Beitrag unter Ansatz einfacher Bedingungen eine Theorie des Aufwachsens, die er gut am bisher bekannten experimentellen Material bestätigt findet. 2 weitere Arbeiten geben Versuchsergebnisse spezieller Art zu dieser Frage bekannt und zwar: T. N. Rhodin: „Orientierte Anordnungen dünner Aluminium-Filme auf Ionen-Trägerkristallen" und R. Hocart und Mitarbeiter: „Orientiertes Aufwachsen und Stabilisation bei gewöhnlicher Temperatur der Modifikationen des Ammon-Nitrates".

Die Diskussion mit 18 Beiträgen bezieht sich überwiegend auf die Fragen des orientierten Aufwachsens. Auf seine Beziehung als Teilproblem der phys. Chemie der Kristalloberflächen wird mehrfach Bezug genommen.

Die 4. Gruppe: **Mineralsynthese und technische Aspekte** behandelt praktisch ausschließlich Ergebnisse experimenteller und technischer Versuchsreihen. Kristalle optischer Reinheit (Flußspat, Lithiumfluorid, Quarz) zu erzielen (mit Beschreibung der Versuchsanordnungen) findet mehrfache Behandlung. Versuchsbedingungen für das Wachstum von Kristallen (C. Menzies und J. Skinner), das Wachsen von Einkristallen aus einer Lösung (N. Holden), Hydrothermale Mineralsynthese (J. Wyart) gelten mehr der Erforschung der Kristallisationsbedingungen im allgemeinen. Technische Probleme behandeln E. Robinson („Das Wachsen großer Kristalle von Ammoniumdihydrophosphat und Lithiumsulfat"), H. Jaffe und F. Kjellgren („Kontrollierte Wachstumshemmung bei Kristallwachstum im Großen"), A. Michel-Lévy („Synthese von Kristallen aus Gasen durch Detonation"), M. Lea und W. Nurse („Probleme des Kristall-Wachstums in Baumaterialien") und B. Colegrave nebst Mitarbeitern („Wachstum von Periklaskristallen und seine Bedeutung für basisches feuerfestes Material"). 15 Diskussions-Beiträge behandeln den weiteren Erfahrungsaustausch auf diesem Gebiete.

Die abschließenden Bemerkungen von C. W. Bunn I. C. I. Plastics) und P. R. Rowland spiegeln die große Kluft wider, die zwischen dem

gegenwärtigen theoretischen und dem experimentellen Stand der Erforschung der Kristallbildungsvorgänge noch besteht.

P. R. Rowland als experimentierender Kristallograph meint, die kristallographische Forschung befände sich noch im Zustande der Alchimie. Die erreichbaren und vorhandenen Unterlagen seien zu gering auch nur für rohe und angenäherte Theorien. Er sieht eine Beseitigung der Kluft nur in systematisch angesetzten experimentellen Untersuchungen und glaubt, daß eine Annäherung zwischen Theorie und Praxis am ehesten durch eingehendes Studium der Kristall-Oberflächen erfolgen könne.

W. Bunn als Theoretiker sieht einen Grund für die Kluft zwischen Theorie und Praxis darin, daß die Theorie vorwiegend mit Gleichgewichtsbetrachtungen arbeitet, das Kristallwachstum aber keine Sache des Gleichgewichtes ist. Er hält die Entwicklung einer dynamischen Theorie für unerläßlich: Fragen des Gleichgewichtes seien wohl auf Fälle eines langsamen Kristall-Wachstums bei kleinen Übersättigungen anwendbar, nicht aber für Fälle eines rapiden Kristall-Wachstums bei starken Übersättigungen. Bei schnellem Kristall-Wachstum ist ein Zentralproblem, jene Faktoren zu kennen, die hochindizierte Flächen existent erhalten. Bei sehr langsamem Kristallwachstum andererseits gilt es, eine Erklärung dafür zu finden, daß Kristalle mit niedrigindizierten Flächen dennoch wachsen, obwohl theoretische und experimentierende Kristallographen überraschend darin übereinstimmen, daß ein niedrig indizierter vollkommener Kristall vermutlich überhaupt nicht wachsen kann. Bei Berücksichtigung der Einflüsse von Wachstums- und Baufehlern werden wahrscheinlich Gleichgewichtsbetrachtungen dennoch einen gewissen Bereich ihrer Anwendungsmöglichkeit finden und zwar eben bei allen Prozessen eines sehr langsamen Kristall-Wachstums. So kann vielleicht eine Brücke gefunden werden, die auch den beiden scharf getrennten Klassen experimentierender Kristallographen: rasches und sehr langsames Kristallwachstum, zu einem gemeinsamen theoretischen Fundament verhilft.

Die Tagung gibt einen umfassenden Querschnitt durch den gegenwärtigen Stand eines Forschungsgebietes, das in alle Disziplinen exakter Naturwissenschaften und viele Zweige der Technik eingreift.

Bücherbesprechungen

Chemie der Phenolharze. Von K. Hultzsch-Wiesbaden-Biebrich. VI, 193 Seiten, (Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 3) herausgegeben von H. Brederek u. E. Müller, (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950, Springer-Verlag). Preis: Brosch. DM 19,60, geb. DM 22,60.

Unter den synthetischen Harzen gehören die Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd zu den ältesten; und obwohl man nun seit langem die technische Verarbeitung und Herstellung der Phenolharze kennt und entwickelt hat, reichen grundlegende Arbeiten, die die Aufklärung der chemischen Konstitution und des inneren Aufbaus dieser Harze zum Gegenstand haben, bis in unsere Tage, so daß sich unsere Vorstellungen über den Chemismus der Phenolharzbildung und über die Reaktionen, die die interessanten und technisch bedeutsamen Änderungen der mechanischen Eigenschaften dieser Harze beim Erhitzen auf höhere Temperaturen hervorrufen, erst jetzt abzurunden beginnen. Die umfangreichen Experimentaluntersuchungen von H. v. Euler und Mitarbeitern sowie die von A. Zincke und seiner Schule und nicht zuletzt die zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten, die in den Laboratorien der Chemischen Werke Albert, der besonderen Pflegestätte der Phenolharzchemie, ausgeführt wurden und ganz besonders mit den Namen A. Greth und K. Hultzsch verbunden sind, haben — so muß man anerkennen — wesentlich dazu beigetragen, daß die Frage nach der chemischen Konstitution der Phenolharze heute im wesentlichen als abgeschlossen betrachtet werden kann. — Wenn nun K. Hultzsch es unternimmt, die Chemie der Phenolharze in einer monographischen Darstellung zusammenzufassen, so kann wohl kaum ein geeigneterer Autor für eine solche Aufgabe gefunden werden. Die vorliegende Schrift ist aus einem Forschungsbericht entstanden, der ursprünglich nur für den Gebrauch innerhalb der Chemischen Werke Albert gedacht war, und gibt in der vorliegenden Form ein geschlossenes Bild der Entwicklung der Phenolharzchemie. — Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick werden in einem etwa 100 Seiten umfassenden Abschnitt die theoretischen Grundlagen der Phenolharzchemie dargestellt und die grundsätzlichen Umsetzungen, deren die primär sich bildenden Phenolalkohole fähig sind und wie sie an unifunktionellen Verbindungen studiert werden können, erörtert (Bildung von Dioxydibenzyläthern, und Oxybenzylalkyläthern, Entstehung von Dioxydiphenylmethanverbindungen, Umsetzung der Phenolalkohole zu Chinomethiden usw.). In einem zweiten Hauptabschnitt werden Aufbau und Bildung der eigentlichen Phenolharze entwickelt. Nichthärtende und härtbare Phenolharze werden einander gegenübergestellt und der Vorgang des Härtens behandelt. In einem Anhang geht der Autor auch kurz auf die analytische Seite der Phenolharzchemie ein.

Das Buch vermittelt einen ausgezeichneten Überblick über die behandelte Materie und überzeugt von der großen Bedeutung des Chemischen auf dem Gebiete der synthetischen Harze, das — wie zuweilen scheinen mag — gegenüber der mehr physikalisch-chemischen Betrachtunggsweise zurückzutreten droht. Daß die Monographie sowohl dem Laboratoriumschemiker als auch dem Praktiker bestens empfohlen werden kann, bedarf kaum einer Hervorhebung.

W. Scheele (Hannover).

Highpolymer physics (Physik der Hochpolymeren). Ein Symposium, herausgegeben von H. A. Robinson-Lancaster/Penns. 572 Seiten mit mehr. Abb. (Brooklyn, N.Y. 1948, Remsen Press Division Chem. Publ., Inc.). Preis geb. $ 12,—.

Im vorliegenden Buch sind Beiträge zusammengestellt, die ergänzt und zusammengefaßt Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Physik der Hochpolymeren darstellen, welche schon größtenteils in Einzelarbeiten in dem J. Appl. Phys.

Text. Res. J., J. Chem. Phys., J. Polymer Sci. veröffentlicht wurden. Sie dienten als Diskussionsgrundlagen zu einem Symposium, das die Abteilung für Hochpolymere der Amer. Phys. Ges. im Jan. 1946 in New York abhielt.

Zunächst macht man also die interessante Feststellung, daß innerhalb der Amer. Phys. Ges. eine Abteilung existiert, die die Physik der Hochpolymeren vertritt. Tatsächlich hat die Forschung der letzten Zeit auf diesem Gebiet ein Ausmaß angenommen und zu erstaunlich weitgehenden Ergebnissen geführt, daß dies völlig gerechtfertigt scheint. Dies gilt, obwohl die Hauptbedeutung und Entwicklung der Physik für den Außenstehenden heute auf ganz anderen Gebieten, und beinahe nur auf diesen, zu beruhen scheint (Kernphysik). Weil bei der an sich hohen Zahl von Forschern auf dem Gebiete der Physik eben in USA ein genügender Teil sich diesem Zweige widmen kann — und zweifellos wird in USA wohl z. Zt. am meisten auf diesem neuen Gebiete getan — hat man den Eindruck, daß die Physik der Hochpolymeren eine Domäne der amerikanischen Physik sei und z. B. insb. in nichtangelsächsischen Ländern nur untergeordnete Beiträge geliefert würden. Dieser Eindruck erweist sich jedoch als falsch, wenn man die Literatur der europäischen Forschung des letzten Jahrzehntes betrachtet, und es dürfte höchste Zeit sein, daß auch hier, besonders in Deutschland, die hochpolymere Physik innerhalb der gesellschaftlichen Organisation eine entsprechende Vertretung findet. Stellt sie doch die Weiterführung der Forschung auf dem Gebiete der Molekularstruktur dar, wobei heute an Stelle der kleinen Moleküle die Makromoleküle in den Vordergrund getreten sind. Wurde sie doch vor reichlich 100 Jahren von Männern wie Weber (1835) begonnen, von Kohlrausch, Maxwell, Boltzmann, Wiechert weitergetrieben, um dann etwa 50 Jahre ziemlich zu ruhen.

Es ist jedoch das Charakteristische an dieser Forschung, daß sie nur bei Zusammenarbeit von Physikern, Chemikern und Technikern vorwärts getrieben werden kann. Und es ist bekannt, daß auf diesem Gebiet einer Zusammenarbeit die Amerikaner anderen weit überlegen sind. Vergessen wir jedoch nicht, daß die physikalische Erforschung der Hochpolymeren in wirtschaftlicher Hinsicht für uns Deutsche heute eine viel intensivere unmittelbare Auswirkung haben kann als beispielsweise die Kernphysik, die nicht nur durch zahlreiche Einschränkungen, sondern auch durch Mangel an ausreichend großzügiger Finanzierung bei uns gehemmt ist. Es ist bedauerlich, daß heute nahezu kein deutsches physikalisches Institut mehr auf dem Gebiet der Molekularforschung, noch weniger dem der makromolekularen Stoffe arbeitet. Es ist kein angängiger Ausweg, dieses wichtige Gebiet der physikalischen Chemie zu überlassen und gleichzeitig vorzuschreiben, daß nur Studenten, die das Diplomexamen für Chemie haben, als physikalische Chemiker promoviert werden dürfen. Viele Probleme des physikalischen Verhaltens der Hochpolymeren können heute nur mittels des gesamten Rüstzeugs der Physik geklärt werden, und viele Probleme bergen in sich grundlegende Weiterentwicklungen rein physikalischer Begriffe (z. B. plastisches Verhalten, dielektrisches Verhalten), und zwar derart, daß Aus- und Rückwirkungen auch auf andere physikalische Teilgebiete, und nicht nur konstruktiver oder materialanwendungsmäßiger Art resultieren.

So war es durchaus nützlich und dankenswert, die Referate des Symposiums geschlossen in Buchform zu veröffentlichen, wenngleich ihr ungefährer Inhalt auch schon vorher verteilt aus der Literatur zu ersehen war.

Das Buch befaßt sich mit struktur-physikalischen Fragen, insb. mechanischen und dielektrischen, Quellungs- und Lösungsverhalten und apparatellen Methoden. Bekannteste Forscher der USA sind dabei vertreten.

Möge es ein Anreiz sein, daß auch an anderen Stellen die Aufmerksamkeit in gebührender Weise auf das sich im letzten Jahrzehnt überraschend entwickelnde und konsolidierende Gebiet der Physik der Hochpolymeren gerichtet wird.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Les molécules géantes et leurs applications. (Die makromolekularen Verbindungen und ihre Anwendungen). Von G. Champetier-Paris. (Bibliotheque d'education par la science, publiée sur la direction de M. Emile Borel). 458 Seiten, mit 86 Abb. (Paris 1948, Editions Albin Michel).

Wenn von hochpolymeren Stoffen gesprochen wird, so denkt man im allgemeinen sofort an organische Verbindungen. Das vorliegende Buch behandelt indessen auch anorganische Hochpolymere, denen der Autor ein besonderes Kapitel widmet. Der weitaus größte Teil der Schrift beschäftigt sich freilich mit den organischen makromolekularen Stoffen, den synthetischen sowie den natürlichen. Die starke Betonung der chemischen Zusammenhänge gefällt. 285 Seiten bringen einen wohlgeordneten Überblick über die organischen makromolekularen Verbindungen. Dennoch werden die sehr wesentlichen kolloidchemischen, d. h. die physikalisch-chemischen Methoden und ihre Ergebnisse auf dem in Frage stehenden Gebiet nicht vernachlässigt. Das Buch ist von lehrbuchartigem Charakter. Es verzichtet auf detaillierte Literaturangaben und möchte offensichtlich eine Einführung in die Materie darstellen.

Auch in diesem Buch findet man die Sulfonamidharze immer noch als Kettenpolymerisate formuliert. Indessen haben die Arbeiten von W. Scheele und Mitarbeitern ergeben, daß Sulfonamidharze unterkühlte Schmelzen von unveränderten Sulfonamiden mit ihren trimeren Azomethinen sind. — Die Darstellung der Phenolharzchemie dürfte auch noch nicht ganz erschöpfend sein; besonders hier hätte man gewünscht, daß ein wenig mehr auf die neueren Arbeiten von H. v. Euler, Zincke, Hanus, Hultzsch, Greth, usw. eingegangen worden wäre und man auch bei Anerkennung aller Sparsamkeit in den Literaturangaben ihre Namen genannt hätte. — Wiewohl W. H. Carothers auf dem Gebiete der Polyamide grundlegende Untersuchungen und Erfindungen gemacht hat, so daß sein Name mit der Polyamidchemie eng verbunden ist, wäre es nach Ansicht des Ref. doch richtig gewesen, auch den Namen O. Bayer zu nennen, dessen Verdienste auf dem Polyisozyanatgebiet unbestreitbar sind.

W. Scheele (Hannover)

Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Azetylens und Kohlenoxyds. Von W. Reppe-Ludwigshafen/Rh. 182 Seiten mit 40 Abb. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, Springer-Verlag). Preis brosch. DM 21,—, geb. DM 24,60

Nachdem im Rahmen der „Fiat Review" bereits von K. Ziegler eine Übersicht der Entwicklung

der Azetylenchemie in Deutschland während der letzten zwei bis drei Jahrzehnte gegeben wurde, hat nun Walter Reppe, dessen Name mit den vom Azetylen ihren Ausgang nehmenden Synthesen für immer verbunden bleiben wird, selber eine Darstellung des von ihm entwickelten Gebietes veröffentlicht und seine verschiedentlich gehaltenen Vorträge zu einer eindrucksvollen monographischen Abhandlung zusammengefaßt.

Walter Reppe beschränkt sich in seinem Buch auf den Anteil, den die Laboratorien der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, an der Förderung der Azetylenchemie haben, und schildert die vier großen Arbeitsgebiete der Azetylenchemie, die seine und seiner Mitarbeiter Forschungen erschlossen und ausgebaut haben, nämlich die Vinylierung, d. h. die Umsetzung des Azetylens mit Hydroxyl-, Mercapto-, Amino-, Imino-, Karbonamid- und Carboxylgruppen enthaltenden organischen Verbindungen, bei denen Doppelbindungen aufgerichtet werden, die Äthynilierung, d. h. Reaktionen des Azetylens unter Erhalt der Dreifachbindung, die Karbonylierung, d. h. die unter dem katalytischen Einfluß von Metallkarbonylen sowie Metallkarbonylwasserstoffen verlaufende Umsetzung des Azetylens mit Kohlenoxyd, und die Zyklisierung, d. h. die Polymerisation des Azetylens unter Bildung von Ringsystemen.

Die ausgezeichnete Schrift wird durch zahlreiche tabellarische Übersichten ergänzt, die die Fülle der Reaktionen ordnend zusammenfassen und überdies eine Aufzählung der nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Verbindungen enthalten. Sie lassen besonders deutlich erkennen, auf welch breiter Grundlage die Untersuchungen aufgebaut sind und welch eine ungeheure Arbeitsleistung mit ihrer Durchführung verknüpft sein muß. Man bedauert, daß das außerordentlich instruktiv und nicht ohne Spannung geschriebene Buch sich mit der Wiedergabe der wesentlichsten Gesichtspunkte begnügt, und hätte gerne noch mehr aus der Feder eines so berufenen Autors gelesen.

Für den aufmerksamen Leser bedeutet das Buch sicherlich nicht nur die Vermittlung der Ergebnisse einiger Jahrzehnte chemischer Forschung Walter Reppes und seiner Mitarbeiter auf dem Azetylengebiet, muß es ihn doch beeindrucken, wie hier umfangreiche und schwierigste Experimentaluntersuchungen in Angriff genommen wurden, ohne daß von vornherein der kaufmännische Nutzen eines solchen Unternehmens zu erkennen gewesen wäre. Das sollten alle diejenigen beherzigen, die auch heute noch über den Wert naturwissenschaftlicher Forschung diskutieren möchten, wenn der Nutzen nicht in Summen Geldes vorausberechnet werden kann. Das Buch läßt aber auch erkennen, daß grundlegende chemische Untersuchungen nicht ohne einen erheblichen apparativen Aufwand, d. h. nicht ohne entsprechende Geldmittel durchführbar sind. Der an einer Hochschule tätige Chemiker unserer Zeit wird daher den Ausführungen Reppes nicht folgen, ohne sich dabei seiner eigenen beschränkten Forschungsmöglichkeiten ganz besonders bewußt zu werden. Hoffen wir, daß er in der Lage sein wird, daraus die nötigen Folgerungen zu ziehen.

Man möchte auch dem jungen Nachwuchs die Lektüre des Reppeschen Buches empfehlen; denn es dürfte nach Ansicht des Ref. wie kaum ein anderes geeignet sein, bei jungen Menschen die Begeisterung für das präparativ-chemische Arbeiten zu wecken.

W. Scheele (Hannover)

Das Molekül und der Aufbau der Materie. Von K. W. Wagner-Friedrichsdorf (Taunus) (Die Wissenschaft Band 101) 319 Seiten, mit 154 Abb. (Braunschweig 1949, Verlag Friedrich Vieweg & Sohn). Preis: geb. DM 18,80.

Aus der vorliegenden Sammlung von 12 Vorträgen, die das Außeninstitut der Technischen Hochschule Berlin vor Jahren veranstaltet hat, und die durch Überarbeitung auf den neuesten Stand gebracht worden sind, sei der letzte vorangestellt, der, von P. A. Thiessen gehalten, auf wenigen Seiten ganz allgemein die Kolloide behandelt und in systematischer und arbeitsmethodischer Hinsicht die wichtigsten Tatsachen und Probleme dieses Erscheinungsgebietes zusammenfaßt. Ein etwas umfangreicherer Bericht von O. Kratky behandelt die Makromoleküle in Natur- wie in Kunststoffen und zwar im festen wie im gelösten Zustande, einschließlich des Problems der Hochelastizität. Die Kürze zwingt zur Einhaltung einer einfachen Linie und bringt den Gewinn einer weitgehend allgemeinen und grundsätzlichen Einsicht in die hier obwaltenden Verhältnisse. — Den Hauptteil des Buches nehmen Themen ein, die zwar abseits der Kolloidforschung liegen, aber mit den Grundeigenschaften der Materie in molekulartheoretischer Hinsicht so eng verknüpft sind, daß man ihrer Kenntnis nicht entraten kann, wobei auch hier wieder die gedrängte Form die Übersicht erhöht, da Überlastungen mit Einzelheiten weislich vermieden sind. Wir nennen nur Überschriften: Kossel; Atom, Molekül, Kristall- sowie Heteropolare Verbindungen, Auf- und Abbau des Festkörpers. Hund; Aufbau der Materie und Wirkungsquantum sowie Deutung der die Materie zusammenhaltenden Kräfte, Molekelmodelle und zuletzt noch die festen, nicht polar gebundenen Stoffe. Justi; Die Berechnung kalorischer Daten des Gaszustandes. — Im Ganzen wird somit ein willkommener Überblick über den gegenwärtigen Stand unserer Einsicht in den molekularen Aufbau der Materie gegeben, ohne zu hohe Anforderungen an den Leser zu stellen.

L. Hock (Marburg/L.)

Einführung in die Quantenphysik. Von H. Teichmann-Nürnberg. (Mathematisch-physikalische Bibliothek, Reihe II, Bd. 13). 2 Auflage, 104 S. u. 44 Abb. (Leipzig 1950, B. G. Teubner). Preis kart. DM 4,20.

Die 2. Auflage bringt an Neuerungen eine Behandlung der Gruppen- und Phasengeschwindigkeit, eine Ableitung der Schrödingergleichung sowie Abschnitte über künstliche Erzeugung energiereicher Teilchen, Kernspaltung und Transurane.

Auf knapp 100 Seiten gibt der Verfasser einen erstaunlich reichhaltigen Überblick über das weite Gebiet der Quantenphänomene. Diese werden in der Mehrzahl nicht nur qualitativ sondern auch rechnerisch behandelt. Hierbei werden allerdings physikalische Vorkenntnisse vorausgesetzt, die wohl etwas über den Rahmen der heutigen Schulbildung hinausgehen. Allen Studierenden der Naturwissenschaften kann aber das sehr lebendig und fesselnd geschriebene Bändchen zum Gebrauch neben der Vorlesung empfohlen werden, besonders auch den Lehrern an höheren Lehranstalten, die ihre Kenntnisse dem heutigen Stand der Physik anpassen wollen. Als besonders wohltuend möchte der Referent schließlich die knappe und gepflegte Sprache des Büchleins hervorheben, die heute in naturwissenschaftlichen Veröffentlichungen leider nicht mehr selbstverständlich ist.

K. Neumann (Gießen)

Vorlesungen über Theoretische Physik, Band 3: Elektrodynamik. Von A. Sommerfeld-München. 367 Seiten mit 48 Abbildungen. (Wiesbaden 1948, Dieterichsche Verlagsbuchhandlung). Preis: Kart. 15,—.

Auch in diesem Band seines Werkes: Theoretische Physik spüren wir in jedem Abschnitt das überragende didaktische Können des Verf. und die vollständige Beherrschung des Stoffes.

Nach kurzer historischer Einleitung werden die Grundlagen und Grundbegriffe der Maxwellschen Elektrodynamik aufgestellt und gleichzeitig die Einheiten eingeführt. — Im 2. Hauptteil folgt die Anwendung der Maxwellschen Gleichungen, die an zahlreichen durchgerechneten Beispielen demonstriert wird. Dieser Abschnitt endet mit der Behandlung der Drahtwellen, der Wellen in dielektrischen Isolatoren, im Hinblick auf ihre Bedeutung bei der Theorie der Hohlleiter und der Lechersysteme. — Der 3. Teil ist der Relativitätstheorie und Elektronentheorie gewidmet, im 4. folgt die Maxwellsche Theorie für bewegte Körper. Eine kurze Zusammenstellung der Bezeichnungen und der Zahlenwerte und Anleitungen zu Übungsaufgaben folgen.

Bei einem so klassischen und durchentwickelten Gebiet ist die wesentliche zu lösende Aufgabe beim Schreiben eines Buches die, eine elegante Lösung der didaktischen Fragen und der Auswahl der zu bietenden Beispiele zu finden, und bei der Elektrodynamik kommt insb. die Frage der zu wählenden Dimensionen hinzu. In letzterer Frage ist die schließliche Entscheidung gleichgültig: für den Techniker wird man besser ein System anstreben, in dem die technischen Größen möglichst keine Potenzen tragen, für die Anwendung auf Molekulartheorien neigt man zum cgs-System. Insgesamt aber sollte der Faktor 4π nur da auftreten, wo er wirklich hingehört. Verf. wählt die Einheiten kg, m und sec., führt als elektrische 4. Größe hierzu die Ladung 1Coulomb ein, um die normale Strombezeichnung 1 Amp. beizubehalten, und gibt der magn. Permeabilität des leeren Raumes die Größe $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}\,\Omega\,\mathrm{sec/m}$, um die Faktoren 4π an die richtige Stelle, z. B. beim Kugelkondensator, zu bekommen. Er unterscheidet Intensitäts- (∞ Erregungs-)Größen und Quantitätsgrößen. Alles ist außerordentlich klar und jederzeit auf andere gewünschte Systeme umrechenbar.

Man schuldet dem Autor Dank, daß er seine außerordentlichen Erfahrungen auch auf diesem Gebiet hiermit denen, die leider nicht mehr seine unmittelbaren Schüler sein können, überliefert.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Statistical Thermodynamics. (Statistische Thermodynamik) von R. H. Fowler-Cambridge und E. A. Guggenheim-Reading, 2. Aufl. X. 701 Seiten mit mehreren Abb. (Cambridge 1949, Cambridge University Press.) Preis: geb. 45 sh.

Fowlers „Statistische Mechanik" gehört zu den klassischen Werken der theoretischen Physik, deren Kenntnis für jeden unerlässlich ist, der auf dem betreffenden Gebiet wissenschaftlich arbeitet. Für den Studierenden jedoch und für den Physikochemiker, der die statistische Mechanik gelegentlich als Hilfsmittel benötigt, ist dieses Buch vollkommen ungeeignet. Das beruht im wesentlichen auf drei Ursachen: Die ziemlich hohen Ansprüche, der teils sehr spezielle (astrophysikalische) Inhalt und schließlich die etwas spröde Darstellungsweise, die den Bedürfnissen des Lernenden wenig entgegenkommt.

Die klare Erkenntnis dieses Sachverhaltes hat Fowler zu einer zweiten, speziell für die Studenten der Physik und Chemie bestimmten Darstellung der Theorie veranlaßt, die sich überdies wesentlich enger an die Thermodynamik anschließt als das frühere Buch. Er konnte für dieses Unternehmen kaum einen geeigneteren Mitarbeiter finden als E. A. Guggenheim, der einerseits selbst bedeutsame Beiträge zur statistischen Theorie der Lösungen geliefert hat, andererseits als einer der besten Kenner der Gibbsschen Thermodynamik bekannt ist. So ist ein Buch entstanden, das seit dem Erscheinen der ersten Auflage (1939) mit Recht zu einem internationalen Standard-Werk geworden ist, dem kaum ein anderes Werk verglichen werden kann. Es gehört zu den unentbehrlichen Hilfsmitteln des modernen Physikochemikers.

Dem Ziel des Buches entsprechend sind die mathematischen Anforderungen, die es stellt, nicht übermäßig hoch und etwa den Kenntnissen des durchschnittlichen Physikochemikers angemessen. Dies wird vor allem dadurch ermöglicht, daß eine Reihe von grundlegenden Entwicklungen nur kurz und unter weitgehendem Verzicht auf mathematische Deduktionen gebracht wird.

Umso breiteren Raum nehmen die Anwendungen ein. Sie umfassen praktisch alle Gebiete, für welche die statistische Thermodynamik heute von Wichtigkeit ist. Die Darstellung ist relativ breit und mit Erfolg um ein wirkliches Verständnis der Probleme auch für den weniger erfahrenen Leser bemüht. Besondere Erwähnung verdient die Tatsache, daß die theoretischen Ergebnisse an Hand eines umfangreichen experimentellen Materials ausführlich diskutiert werden, so daß der Leser nicht nur mit der formalen, sondern auch mit der physikalischen Seite der Probleme gründlichst vertraut gemacht wird. Der Wert des Buches wird noch erhöht durch zahlreiche Literaturhinweise (etwa bis 1944), obwohl diese naturgemäß keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit erheben.

Kann der „Fowler-Guggenheim" dem Studenten (wie in der Absicht der Verfasser gelegen hat) als Lehrbuch empfohlen werden? Ref. (der selbst das Werk laufend benutzt) glaubt nicht, daß diese Frage bejaht werden kann. Zunächst ist das Buch, abgesehen vom Preis, dafür zu umfangreich. Der Lernende, der es unvorbereitet zur Hand nimmt, wird kaum in der Lage sein, die Überfülle des Stoffes zu bewältigen und geistig zu verarbeiten. Ferner scheint es dem Ref., daß auf dem hier eingeschlagenen Wege ein wirkliches Verständnis der Grundlagen für den Lernenden nicht zu erzielen ist. Wenn etwa die Sattelpunktmethode nicht wenigstens für den Fall einer Variablen vollständig entwickelt wird, bleibt sie letzten Endes nur ein unverstandenes Rezept. Auch von der verkürzten Darstellung der Born-Fuchsschen Kondensationstheorie dürfte kaum ein Leser Gewinn haben. Schließlich bleibt der Übergang zu den nicht separierbaren Systemen per viam analogiae immer ein dunkler Punkt für das Verständnis (wie Ref. aus eigener Erfahrung weiß). Die mit der Einführung der virtuellen Gesamtheit und des Γ-Raumes zunächst verbundene größere Abstraktheit wird durch das tiefere Verständnis mehr als aufgewogen.

Indessen, um es noch einmal klar auszusprechen, diese Bemerkungen haben nichts mit dem

eigentlichen Wert des Buches zu tun. Es gehört auf den Schreibtisch jedes wissenschaftlich arbeitenden Physikochemikers, und es ist erfreulich, daß es heute in Deutschland wieder erreichbar ist.

Münster (Frankfurt/Main)

Strukturmechanik. (Ein Beitrag zur Physik der Kolloide). Von H. Umstätter-Berlin-Dahlem. 237 Seiten mit 143 Abb. (Dresden u. Leipzig 1948, Theodor Steinkopff Verlag). Preis geb. DM 19,—.

Es ist schwer, nach den bisher schon vorliegenden und einander sehr widersprechenden Urteilen eine Rezension abzufassen, für den Ref. umsomehr, als er im Vorwort um einiger Diskussionen halber, die er mit dem Verf. während dessen Gastzeit bei Wo. Ostwald in Leipzig führte, genannt wird.

Wo. O. hatte eine Serie Arbeiten des Verf. über Strukturmechanik in der Kolloid-Z. und den Kolloid-Beiheften gebracht. Er war sich bestimmt der möglichen Problematik bewußt. Aber das Unkonventionelle, die neuartige Behandlungsweise des Stoffes mögen ihn dazu veranlaßt haben; selbst, wenn diese Überlegungen sich in der vorgelegten Form noch nicht als richtig erweisen sollten, so würden sie weitere anregen. Nun ist schwer anzunehmen, daß diese Serie Arbeiten von jemandem insgesamt verfolgt wurde, und daher war es begrüßenswert und mutig zugleich, daß der Verlag Th. Steinkopff sich bereit fand, den ganzen Fragenkomplex nochmals zusammenhängend in der Form eines Buches zu übernehmen.

Bücher, die zu einer lebhaften Debatte führen, sind nicht immer die schlechtesten. Sie haben durchaus ihren Zweck erfüllt. (Z. B. Principia Physica von Küssner, E. Lange Thermodynamik). Das gilt nicht immer, es gilt aber dann, wenn der Inhalt noch sehr im Flusse befindliche Gebiete oder wesentliche Definitionsfragen betrifft. Handelt es sich um seit Jahren klare Ergebnisse, um bekannte Grundlagen (wie z. B. bei einer Einführung in die mathematische Behandlung der Chemie), dann ist nur die Didaktik zu lösen. Solche Bücher über abgeschlossene oder fast abgeschlossene Gebiete sind also leichter zu schreiben.

Der Kolloidwissenschaftler ist wohl mehr als jeder andere bereit, Unkonventionelles wenigstens zur Kenntnis zu nehmen. Er hätte sonst längst an seiner Wissenschaft verzweifeln müssen. Die Kautschuk- und die Kunststoffphysik wäre wohl kaum soweit gefördert. Man kann die Untersuchungen von Materialien nicht einfach ablehnen, wie es die Physik beim Kautschuk tat, weil die gemessenen Werte von Probe zu Probe schwanken können.

Man darf nun nicht glauben, daß damit Ref. einen Freibrief für jede Überlegung auf umstrittenem Gebiet geben möchte. Im Gegenteil! Man muß in diesen Fällen besonders hohe Anforderungen stellen, höchstmögliche Bemühungen erwarten, daß der Autor bei Anknüpfung an bekannte und gesicherte Ergebnisse das Neue darstellt. Und wenn ein Vorwurf berechtigt ist, dann scheint es dem Ref. zunächst dieser zu sein. (Dies gab auch Ref. bei Einsicht ins Manuskript Verf. zu verstehen). Es ist dem Leser nicht möglich, an allen Stellen dem Verf. genügend leicht zu folgen. Man findet sich vor überraschende und weittragende Folgerungen gestellt, und man hat das unsichere Gefühl, daß vielleicht die Wege hierzu doch noch nicht exakt sein könnten.

U. kommt oft durch Elimination einer Größe aus zwei Gleichungen zu neuen Beziehungen. Man kann das tun, man kann sogar durch Elimination der Zeit aus entsprechenden Gesetzen „eine Beziehung zwischen Viskosität und radioaktivem Zerfall" herstellen (s. Kritik A. Münster). Aber es bedeutet dies nur die Einführung einer „sehr seltsamen" Zeitrechnung. Es ist physikalisch nicht sinnvoll. Und so kann z. B. auch die Beziehung zwischen osmot. Druck und Viskosität physikalisch nicht sinnvoll sein, aus den von Münster angegebenen Gründen.

Die beiden Hauptausgangspunkte U's sind:

1. daß jede Substanz nur endlich unterteilt werden kann, will man ihre Eigenschaften nicht ändern,
2. daß elastische Störungen sich mit endlicher Geschwindigkeit ausbreiten.

Man muß also oft mit Differenzenquotienten statt mit wirklichen Differentialquotienten rechnen. Das kann zuweilen ebenso wesentlich für die Vorgänge sein, wie die Quantenhypothese die Diskussion der elektromagnetischen Strahlungsvorgänge beeinflußt hat. Schließlich ist die Eyringsche Theorie der Viskosität letzthin eine andere Behandlungsart dieser Frage. Sie geht aber von der statistischen Theorie aus und erscheint uns daher nicht ungewöhnlich. Hier hätten die Zusammenhänge herausgearbeitet werden müssen, doch wird die "Theory of reaction rate" vom Verf. überhaupt nicht erwähnt. Der zweite Punkt hängt mit Maxwells Differentialgleichung zusammen, und dies war in der Tat viele Jahrzehnte gleichsam vergessen. Maxwell hat seinerzeit seine mechanischen Ansätze liegen lassen und sich dem Ausbau der Elektrodynamik gewidmet. Ob ganz ohne Grund? Ob er ahnte, daß für die letztere das notwendige experimentelle Material im wesentlichen und in genialer Form durch Faraday vorhanden war, während die entsprechenden mechanischen Erfahrungen erst die Zeit der plastischen Massen liefern konnte? Es erfordert schon Mut, diese Dinge gleichsam in Fortsetzung von Maxwell in so allgemeiner Form aufgreifen zu wollen.

Die Fragen des Turbulenzproblemes gehören zweifellos zu den schwierigsten der modernen Physik. Man hat sie bis heute hydrodynamisch angegangen, aber man hat noch nie versucht, ein molekularphysikalisches Bild zu gewinnen. Noch glaubt man vielleicht nicht ganz an die Realität der von Wo. Ostwald bei gewissen Lösungen gefundenen anomalen Reynoldschen Zahlen. Dies war bei der Strukturviskosität Wo. Ostwalds, heute unbestritten und molekular erklärt, ebenso. Ref. erscheint ein Zusammenhang von Turbulenzentstehung und Maxwellscher Theorie durchaus möglich, obwohl er sich auch der verschiedenen Schwierigkeiten dabei bewußt ist. Ref. hatte seinerzeit (1942/43) ähnliche Ideen, die nur deshalb nicht publiziert wurden, weil ihre mathematische Formulierung noch nicht feststand. Verf. hat durch Einführung einer relativierten Zeitrechnung im strömenden Medium erreicht, daß gewisse Funktionen beim Auftreten von Schergeschwindigkeiten größer als die tangentielle Schallgeschwindigkeit imaginäre bzw. periodisch schwingende Funktionen werden. Er hat damit den Umschlag zur Turbulenz erklärt. Ref. wagt nicht zu entscheiden, ob dies in dieser Formulierung richtig ist. Aber als interessante mathematische Lösung muß man es empfinden und man sollte ihr nach-

gehen. Warum soll die von A. Einstein für andere Zwecke eingeführte relativistische Zeitskala nicht in gleicher äußerer Gestalt auch sonstige unerwartete Anwendungen in der Physik finden? Heute kommt Ähnliches übrigens schon in Theorien über Plastizität von Kristallen vor (englische Schule).

Auch die Überlegungen und Erklärungen der Kavitation z. B. scheinen mir durchaus beachtenswert. Arbeiten über Schmierung hat Ref. teils in allen Einzelheiten nachgerechnet, und es gab darin keinerlei Lücke, weshalb auch Ref. weiterhin gern Arbeiten vom Verf. des Buches in der Kolloid-Z. aufnehmen wird.

Aus allen diesen Gründen kann sich Ref. weder den völlig ablehnenden Kritiken anschließen, noch ist er bereit, in dem Buch eine Offenbarung zu sehen, die „die stagnierende Wissenschaft endlich aufrüttelt". Er hält das Buch für eine Darlegung ungewöhnlicher Überlegungen auf einem der heikelsten Gebiete der klassischen Physik, auf dem Gebiet der Rheologie von Materialien, die weder ideal fest, noch ideal flüssig sind. U. hätte weniger an Einzelheiten bringen sollen und dafür die Grundlagen, die Prinzipien der Extremalrechnung viel eingehender behandeln müssen. Wenn dies Buch in der vorliegenden Form den strengen Anforderungen der Physik nicht genügt und auch in manchen Folgerungen entschieden zu weit geht, so muß man jedoch andererseits berücksichtigen, daß es für den kritischen Leser und Kenner des Gebietes viele wertvolle Anregungen geben kann und ein durchaus beachtenswerter Versuch ist, die manigfaltigsten Erscheinungen rheologischer Art unter einheitlichem Gesichtspunkt zu behandeln. F. H. Müller (Marburg/L.)

Tables of elektric dipole moments. (Tabelle elektrischer Dipolmomente). Von L. G. Wesson-Cambridge, Mass. 1948, 90 Seiten, Technology Press).

Eine der wichtigsten molekularen Kenngrößen ist das Dipolmoment. In gewisser Periodizität sind in vergangener Zeit immer wieder Tabellen des gesamten gemessenen Materials veröffentlicht worden. Da aber die letzte dieser Dipoltabellen auf das Jahr 1938 zurückgeht, muß man dem Verfasser für diese mühevolle Aufgabe, der er sich unterzogen hat, sehr dankbar sein.

Die Anordnung ist die übliche: anorganische, metallorganische und organische Verbindungen, die letzteren nach der Zahl der C-Atome geordnet. In einer Schlußsparte werden Dipolmomente von Polymeren, z. T. bezogen auf die monomere Einheit, gebracht. Meßtemperatur, ferner: ob aus Gas-, flüssigem oder festem Zustand ermittelt, meist auch die Lösungsmittel, sind angegeben. In einigen Fällen steht die Genauigkeitsgrenze dabei. Bei Vielfachbestimmungen sind sämtliche Werte verzeichnet, ohne ein Urteil über den Grad der Sicherheit. Die zugehörige Literatur ist jahrweise alphabetisch geordnet, beginnend mit dem Jahr 1919 und endend mit 1948.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Deformation and Flow, an Elementary introduction to Theoretical Rheology. (Deformation und Fließen, eine elementare Einführung in die theoretische Rheologie). Von M. Reiner-Easton, Pa. XX, 346 Seiten mit 94 Abb. (London 1949, Verlag H. K. Lewis & Co.). Preis geb. 32 sh. 6 d.

Rheologische Fragestellungen finden, seit die Kunststofftechnik einen so großen Aufschwung genommen hat und damit die Kunststoffverarbeitung so außerordentlich entwickelt wurde, auch in der physikalischen Chemie der organischen Werkstoffe steigende Beachtung. Wer aber erstmalig den Versuch unternimmt, sich Kenntnisse auf dem Gebiete der Rheologie zu verschaffen, wird sofort mit der Schwierigkeit, die mit der Beschaffung einschlägiger Literatur verbunden ist, bekannt und darüber hinaus alsbald bemerken, daß das Studium dieser Literatur infolge der nicht unerheblichen begrifflichen Verworrenheit einige Mühe bereitet, zumal wenn auch ausländische Bücher und Zeitschriften herangezogen werden, und er also genötigt ist, eine Abstimmung der dort benutzten Begriffe mit den unsrigen herbeizuführen. Die Ursache dieses unerfreulichen Zustandes ist u. a. in dem Mangel eines geeigneten, diese schwierige Materie zusammenfassend darstellenden Buches zu sehen. Aber solange bei uns in Deutschland eine solche Schrift nicht vorliegt, wird man auf anglo-amerikanische Bücher zurückgreifen müssen; und da möchte man die vorliegende Monographie von M. Reiner gerne empfehlen.

Der Autor, selber auf dem Gebiete der Rheologie sowohl in Lehre, als auch in Forschung tätig, entwickelt auf breiter Grundlage alle fließkundlichen Teilgebiete und versäumt hierbei nicht, auch das Problematische an diesen Dingen deutlich hervortreten zu lassen, z. B. wenn er sich mit den Schwierigkeiten auseinandersetzt, die die Behandlung des nicht-Newtonschen Fließens bereitet. Die einzelnen Kapitel des Buches: I. Strain, Deformation and Flow, II. Viscosity, III. Plasticity, IV. Structural Viscosity, V. Rheological Analysis, VI. Power Laws, VII. The Generalized Newtonian Liquid, VIII. Wall Effects, IX. Volume Elasticity and Viscosity, X. Simple Tension and Simple Extension, XI. Work-Hardening, XII. Bending and Torsion, XIII. Creep, XIV. Elastico-Viscosity and Firmo-Viscosity, XV. Complex Bodies, XVI. Strength, XVII. Dilatancy and The Weissenberg Effect, XVIII. Postscript, XIX. Notation, XX. Bibliography.

Das Buch dürfte auch in Deutschland gebührende Beachtung finden.

W. Scheele (Hannover)

Physikalisch-chemisches Taschenbuch. Bd. 2. Von H. Staude-Leipzig. 2056 Seiten mit 469 Abb. u. 428 Tab. (Leipzig 1949, Akad. Verlagsges. Geest und Portig K. G.). Preis brosch. DM 37,—.

Das vorliegende zweibändige Werk stellt ein komprimiertes Kompendium dar, das man im Labor und zu Hause jederzeit braucht, um irgendwelche Daten von Stoffen nachzusehen. Während im ersten Band neben einer Sammlung der wichtigsten mathematischen Beziehungen insbesondere die Konstanten der Atome, Moleküle und Kristallstrukturen, dazu noch Kolloid- und Oberflächeneigenschaften (insg. 79 S.) sowie mechanische Daten untergebracht sind, ordnet sich der Inhalt des zweiten Bandes nach thermischen, elektrischen, magnetischen, optischen und akustischen Daten und enthält ferner Angaben zur chemischen Reaktionskinetik und einige der wichtigsten apparativen Daten, insbesondere über Waagen und Thermostaten.

Das Taschenbuch ist durch die Mitarbeit zahlreicher Kollegen zustande gekommen. Im Text selbst findet man nur die allernotwendigsten grundsätzlichen Erläuterungen. Wieweit die einzelnen

Tafeln beanspruchen können, vollständig zu sein, läßt sich erst nach längerem Gebrauch beurteilen. Immerhin glaubt Ref., daß z. B. in der Dipoltabelle nahezu alle wesentlichen bekannten Daten erfaßt sein dürften und auch die wichtigste Literatur bis 1940 etwa berücksichtigt wurde. Ebenso weiß Ref., daß beispielsweise im Kapitel Kristallbau ein fast restloser Extrakt der Werte aus den Strukturberichten, zum Teil mit neu ausgerechneten Daten, vorliegt. Es ist klar, daß ein solches zweibändiges Werk nicht die Critical Tables oder den Landolt-Börnstein ersetzen kann. Aber es ist ein Buch, das einem im allgemeinen Laborgebrauch wohl fast jede Angabe soweit liefert, als man sie im Augenblick benötigt. Überall findet man eingehende Lit.-Nachweise.

Man muß dem Verfasser und seinen zahlreichen Mitarbeitern für das Herausbringen dieses Taschenbuches, das in seiner Art etwas Einzigartiges darstellen dürfte, unbedingt dankbar sein.

Es sei hinzugefügt, daß nach Erfahrungen, die Ref. inzwischen sammelte, man es neben dem D'Ans-Lax braucht, daß es also keineswegs nur quasi „ein anderer D'Ans-Lax", sondern zugleich die beste Ergänzung hierzu darstellt.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. Von H. Sirk-Wien. 6. Auflage, 302 Seiten mit 126 Abb. und 1 Ausschlagtafel. (Dresden und Leipzig 1950, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis geb. DM 12,—.

Mit der vorliegenden, nun schon 6. Auflage des bei Naturwissenschaftlern offenbar nicht unbeliebten Werkes bietet es sich in seiner bekannten Gestalt dar als ein Leitfaden, der insbesondere beim Studium der physikalischen Chemie helfen will. Diesem Ziele entspricht die Auswahl der Probleme, die ihrerseits wieder für das mathematische Programm des Buches richtungweisend sind. Dabei wird nicht nur die klassische physikalische Chemie berücksichtigt sondern auch, z. B. mit der Behandlung statistischer Fragen, weitergehenden mathematischen Bedürfnissen immerhin insoweit Rechnung getragen, daß ein grundsätzliches Verständnis der Gedankengänge ermöglicht wird. Bücher der vorliegenden Art, die aus gutem Bedacht ihrem Leserkreise nicht abstrakte Mathematik zumuten wollen, werden immer vom Gesichtspunkte einer Bedürfniserfüllung her zu beurteilen und mehr von der naturwissenschaftlichen als von der mathematischen Problematik aus bestimmt sein müssen. Über ihren Wert entscheidet dabei weitgehend das Geschick des Autors im Abwägen fachlicher Bedürfnisse und mathematischer Notwendigkeiten, wobei hier die rechte Mitte getroffen zu sein scheint, wie die Nachfrage nach dieser Einführung lehrt.

L. Hock (Marburg/L.)

Einführung in die Chemie auf einfachster Grundlage. Von P. Tust-Wuppertal-Vohwinkel und M. Schimmels-Leverkusen. I. Teil, 5. Auflage, 350 Seiten mit 56 Abb. (Wiesbaden 1949, Franz Steiner-R. Herosé's Verlag G. m. b. H.). Preis gebunden DM 12,—.

Durch die Herausgabe dieses in 5. Auflage mit seinem ersten Bande vorliegenden Einführungsbuches, das insbesondere bei der Ausbildung von Chemiejungwerkern und Laboranten vortreffliche Hilfe zu leisten geeignet ist, haben sich die Verfasser ein großes Verdienst erworben.

Da das Buch aus praktischer Erfahrung hervorgegangen ist, zeichnet es sich durch große Zuverlässigkeit aus. Wer Helfer im Laboratorium beschäftigt, die einer voraussetzungslosen Einführung in die Chemie nach der theoretischen wie nach der handwerksmäßigen Seite bedürfen, wird sich dieser Einführung gern bedienen. Da der Unfallverhütung große Bedeutung beigemessen wird — durch Anbringung auffälliger Achtungszeichen —, ist auch eine Erziehung zu sorgfältiger und umsichtiger Arbeitsweise gewährleistet. Es dürfte sich empfehlen, bei einer gewiß erforderlich werdenden Neuauflage neben Abbildungen von Versuchsanordnungen auch schematische Zeichnungen zu bringen, nicht nur, um sie lesen zu lehren, sondern auch wegen ihrer oft überlegenen Übersichtlichkeit und Klarheit.

L. Hock (Marburg/L.)

Chemie-Lexikon. Von H. Römpp-Ludwigsburg. 2. verbesserte und erweiterte Auflage, 1. Lieferung. 96 Seiten. (Stuttgart 1949, Franckhsche Verlagsbuchhandlung). Preis pro Lieferung DM 6,—, des Gesamtwerkes DM 136,—.

Die zweite Auflage dieses vielseitigen Chemielexikons beginnt wieder in Einzellieferungen zu erscheinen, deren Besprechung daher einem späteren Zeitpunkte vorbehalten bleiben muß. Durch die Einbeziehung nicht nur zahlreicher technischer sondern auch medizinischer und pharmazeutischer Stichworte gibt es auf mannigfache Fragen Antworten, die über nur chemische Aufklärungen oft weit hinausgehen und gern auch bei Fragen des täglichen Lebens verweilen, so daß einem großen Kreise von Benutzern Genüge getan wird. — Hinweise auf Literatur, Nennung von Herstellerfirmen geben dem Lexikon einen praktischen Wert auch für den, der weitergehende Auskunft sucht.

L. Hock (Marburg/L.)

Allgemeine Werkstoffkunde. Von H. Stäger-Zürich. 423 Seiten, mit 286 Abb. (Basel 1947, Verlag Birkhäuser). Preis Ganzl. Sfr. 46,50.

Dem Autor muß unbedingt zugestimmt werden, wenn er in einer „Werkstoffkunde" bemüht ist, chemische und physikalisch-chemische Zusammenhänge, soweit sie für das Verständnis der Eigenschaften der Werkstoffe von Bedeutung sind, stark zu betonen, um auf diese Weise die Auffassungen des die Werkstoffe erzeugenden Chemikers und die des sie verarbeitenden Ingenieurs einander näher zu bringen. Nach dem Wortlaut des Vorwortes will der Verf. dieses Ziel erreichen, indem er die in Frage stehenden Erscheinungen beschreibt und ihre Probleme herausstellt, ohne dabei die chemischen Beweise jeweils zu erbringen. —

So richtig und begrüßenswert ohne Frage der Gedanke ist, der dem Buch zu Grunde liegt, so schwierig aber erscheint auch seine durchschlagende Verwirklichung, wenn man bedenkt, daß ein solches Buch sich auch an den Ingenieur wenden will, dessen chemische Vorkenntnisse wohl im allgemeinen nicht so hoch veranschlagt werden dürfen, daß er wirklich mit Verständnis besonders denjenigen Kapiteln folgen kann, die sich im wesentlichen mit dem Aufbau der Materie und ihren übermolekularen Strukturen beschäftigen, ein Gebiet, das doch nicht nur chemische, sondern ganz besonders physikalisch-chemische Kenntnisse erfordert. Nun wäre das nach Ansicht des Ref. noch kein Unglück, wenn die erwähnten Abschnitte jedenfalls so abgehandelt wären, daß der zu behandelnde Stoff auch wirklich entwickelt und nicht praktisch nur refe-

riert worden wäre. Leider aber kommt die Lektüre im großen und ganzen einer Aufzählung von Tatsachen gleich, und der Hinweis des Autors auf den Verzicht der „chemischen Beweise" vermag die Kritik, die dieser Mangel herausfordert, nicht zu beseitigen. Dazu kommt, daß die Darstellung selber sehr oft unklar und im übrigen wenig flüssig ist; zuweilen muß die nötige Sorgfalt in der Ausdrucksweise sehr vermißt werden. Einige Beispiele hierfür: „Der Begriff Assoziation umfaßt nicht nur die Summe der Wechselwirkungen durch die zwischenmolekularen Kräfte, sondern sie ist zugleich der Inbegriff..." Weiter: „Der erst erwähnte Assoziationstyp ist durch die Tatsache gekennzeichnet, daß die hinzugehörigen zwischenmolekularen Kräfte...". Weiter: „Bewegt man sich nun längs der Geraden von D nach C, beispielsweise infolge Temperatursteigerung, so wird...". Weiter: „Wenn die Atome in geometrisch in sich abgeschlossenen Verbänden von bestimmter endlicher Größe stets dieselben Atome enthalten, können sie...". Ferner: „Dabei muß der weitere, oben schon erwähnte Begriff Koordinationszahl bezüglich der Zähigkeit der Umgebungsbedingungen eines Ions berücksichtigt werden." Dann: „Die Phenole können beispielsweise, wie aus der oben stehenden Formel hervorgeht, trifunktionelle Gruppen enthalten." Ferner: „In Bild 36 ist der Einfluß der Temperatur auf gewisse physikalische Eigenschaften beim kristallinen und beim amorphen Festkörper einander gegenübergestellt." Derartige stilistische Unebenheiten könnte man noch vermehrt anführen.

Im 3. Kapitel, das sich mit den Ordnungszuständen der Materie beschäftigt, wird gleich im ersten Absatz von Atombindungsarten gesprochen, was irreführend ist, da ja die eine Art der chemischen Bindung bereits als „Atombindung" bezeichnet wird. Gemeint sind natürlich die verschiedenen Arten chemischer Bindung, was ein Lernender aber nicht unbedingt erkennen muß. — Daß die Herstellungsverfahren für die niedermolekularen und makromolekularen Stoffe verschieden sind, ist nicht zwingend. Den Polykondensationen z. B. liegen sehr wohl klassische Verfahren der Synthese zu Grunde.

Verf. bringt in seinem Buch viel Kurvenmaterial und zahlreiche tabellarische Zusammenstellungen, die die einzelnen Kapitel wertvoll illustrieren und verhindern, daß der Leser durch den allzu spröde wirkenden Text schnell ermüdet und auch den Faden verliert. Doch wäre sehr zu wünschen, daß die häufig gebrachten Übersichten besser zu lesen sind und daher tunlichst vergrößert dargestellt werden.

Es sei nochmals hervorgehoben, daß das Buch ohne Zweifel einem Bedürfnis entspricht, daß der Grundgedanke, mit dem der Autor an die zu behandelnde Materie herangeht, richtig ist und auch eine Fülle an Material verarbeitet worden ist, daß aber die Darstellung noch Wünsche offen läßt, die zu erfüllen Aufgabe einer weiteren Auflage sein muß. Wenn eine Werkstoffkunde für Studierende von Interesse und Bedeutung sein soll, dann muß sie stilistisch sauber sowie in der Ausdrucksweise klar sein und im übrigen aus der lediglich referierenden Art der Darstellung heraustreten. Die vorgebrachten Mängel zu beseitigen, dürfte H. Stäger, der ohne Frage ein ausgezeichneter Kenner der Werkstoffprobleme ist, auch gelingen.

W. Scheele (Hannover)

Rationelle Metallanalyse. Von A. Cohen-Niederglatt/Zürich. IX. 404 S. mit 29 Abb. (Basel 1948, Verlag Birkhäuser). Preis Ganzl. sfr. 46,—.

Das Werk enthält ausführliche Vorschriften über die Analyse von Aluminium-, Magnesium-, Zink-, Blei-, Kupfer- und Zinn-Legierungen, wobei in den Fällen, in denen die genauere Methode nicht auch die schnellere ist, noch ein abgekürztes Verfahren für das Betriebslaboratorium beschrieben wird. Es ist kein Handbuch der Metallanalyse, das unter Heranziehung der Literatur auf die verschiedenen Möglichkeiten eingeht, sondern es ist eine kritische Auswahl derjenigen naßchemischen Methoden, die sich bei der Anwendung durch den Verfasser am besten bewährt haben. Diese werden sehr ausführlich beschrieben, gegebenenfalls begründet und durch wertvolle quantitative Angaben über die Größe der durch Mitreißen, Löslichkeit usw. auftretenden Fehler ergänzt. Einzelne der beschriebenen Verfahren sind neu und im vorliegenden Buch erstmals veröffentlicht. Durch die stark persönliche Färbung des Buches sind gewisse Einseitigkeiten besonders bei der Schilderung der grundlegenden Operationen und Hilfsmittel zu erklären, ebenso erscheinen manche Darlegungen experimentell nicht genügend belegt. Die geäußerte Ansicht, daß man eine genaue und von Anfang an titerbeständige Permanganatlösung durch Einwägen der berechneten $KMnO_4$-Menge erhalten könne, widerspricht allen bisherigen Erfahrungen. Trotz dieser einzelnen Einwände wird jeder Praktiker eine Fülle von Anregungen und wertvollen Beobachtungen dem Werk entnehmen können, und man darf dem Verfasser dankbar sein, daß er seine umfassenden Erfahrungen zugänglich machte.

C. Mahr (Marburg/L.)

Kunststoff-Taschenbuch. Von F. Pabst-Berlin. Neu bearbeitet von Hj. Saechtling-Troisdorf und W. Zebrowski-Troisdorf. 8. Ausgabe, 271 Seiten mit 10 Abb. (München 1950, Carl Hanser Verlag). Preis geb. DM 8,50.

Das Kunststoff-Taschenbuch will ein Wegweiser für den Praktiker sein. Es enthält Angaben und Anweisungen für die Anwendung und Verarbeitung derjenigen organischen Materialien, die noch nicht voll eingebürgert sind. Stoffe mit abgeschlossenem Anwendungsgebiet werden nur kurz berücksichtigt.

Die völlige Umarbeitung durch zwei anerkannte Fachleute, Hj. Saechtling und W. Zebrowski, war nötig, um all das Neue genügend zu erfassen. Seinen alten Charakter hat dabei das Büchlein völlig behalten. Die Anordnung ist übersichtlich geblieben. Die Tabellen sind stark erweitert, viele neueste Stoffe aufgenommen. Das früher vorhandene kleine Fachwörterbuch mußte leider fortfallen.

Die Schwierigkeiten, alle neuen Substanzen und Firmenbezeichnungen bei der stürmischen Entwicklung zu erfassen, sind außerordentlich, doch dürfte das Wesentliche nahezu lückenlos aufgeführt sein (Ausnahme: Terylen!). Alles in allem, der „alte Papst" in neuer Fassung.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Fortschritte der Alkaloidchemie seit 1933. Von H. Boit-Berlin. (Scientia Chemica, Band 2). XVI, 425 Seiten. (Berlin 1950, Akademie-Verlag). Preis DM 49,—, geb. DM 53,—.

Der vorliegende Fortschrittsbericht füllt eine vielfach empfundene Lücke im deutschen Schrifttum aus, da die letzten zusammenfassenden Monographien auf dem Alkaloidgebiet vor mehr als 15 Jahren erschienen sind. Der erste Teil handelt von den Alkaloiden mit vollständig oder weitgehend aufgeklärter Struktur und ist in üblicher Weise

geordnet nach den zu Grunde liegenden heterozyklischen Systemen. Im zweiten Teil werden die Alkaloide mit bisher noch unbekannter Konstitution behandelt, wobei die Einteilung nach ihrem Vorkommen in den einzelnen Pflanzenfamilien erfolgt. Bei der Durchsicht bekommt man den Eindruck, daß das Buch eine gründliche und zuverlässige Arbeit ist. Überraschend ist es für jeden, der nicht selbst Alkaloidchemiker ist, welch große Zahl von Arbeiten mit neuen und wesentlichen Ergebnissen erschienen sind auf diesem Gebiet der klassischen Naturstoffchemie, das einem oberflächlichen Beobachter bereits weitgehend durchgearbeitet erscheinen könnte.

H. Böhme (Marburg/L.)

Die Elektronenmikroskopie, Einführung, Untersuchung ihrer Grenzen und Abriß ihrer Ergebnisse. Von Bodo v. Borries-Düsseldorf. 416 Seiten mit 224 Abb. (Berlin 1949, Verlag Dr. Werner Saenger). Preis geb. DM 48,—.

Die apparativen Hilfsmittel der naturwissenschaftlichen Forschung werden, seit physikalische und physikalisch-chemische Methoden ständig an Bedeutung gewonnen haben, immer komplizierter und auch teurer. Dagegen nehmen die der Forschung vom Staat bereitgestellten Mittel eher ab, als daß sie eine der Entwicklung des Apparatewesens entsprechende Erhöhung erfahren. Dieses ist der Grund, weswegen die Studierenden der naturwissenschaftlichen Fächer während der praktischen Übungen nicht hinreichend mit neueren apparativen Einrichtungen bekannt gemacht werden können; denn entweder sind solche nicht vorhanden oder aber wegen der hohen Anschaffungskosten so kostbar, daß sie für Übungszwecke nicht zur Verfügung gestellt werden können. Schon aus diesem Grunde muß es auch in vorliegendem Falle sehr begrüßt werden, wenn ein größeres Werk erscheint, das ausführlichst mit der Elektronenmikroskopie bekannt macht und dabei nicht versäumt, Theorie und Praxis der Apparatur eingehend zu entwickeln.

Das Abbildungsvermögen des Elektronenmikroskops reicht bis an die Dimensionen der untersten Stufen der Lebewesen und umfaßt das gesamte Gebiet kolloider Verteilungen; und daher müssen die Ergebnisse übermikroskopischer Untersuchungen für die Kolloidchemie und die Kolloidphysik von außerordentlicher Bedeutung sein. Tatsächlich wird der Kolloidchemiker mit ganz besonderem Interesse den etwa 150 Seiten umfassenden Teil des Buches studieren, der sich mit den bisherigen Forschungsergebnissen der Elektronenmikroskopie auf dem Gebiete der kolloiden Lösungen von Metallen, der Pulverdispersoide, der Fasern, der Viren und Bakteriophagen u.ä.m. beschäftigt. Die klare Darstellung wirkt besonders durch die jeweils geschickte Eingliederung der elektronenoptischen Erkenntnisse in die größeren Zusammenhänge der behandelten Gebiete. Hingewiesen sei z.B. auf die ganz ausgezeichnete Behandlung der Morphologie der makromolekularen und organisierten Virusformen sowie der Bakteriophagen.

Einer so wesentlichen Bucherscheinung möchte man eine etwas bessere Austattung wünschen; Papier und Einband sollten bei der folgenden Auflage mehr Beachtung finden. Hervorragende Illustrationen bilden die instruktiven Wiedergaben zahlreicher elektronenmikroskopischer Aufnahmen.

Das Buch sollte schon wegen seines die Forschungsergebnisse behandelnden Teils von jedem Chemiker und Biologen gelesen werden, wie man ihm überhaupt eine weite Verbreitung wünschen möchte.

W. Scheele (Hannover)

Electron Microscopy. (Elektronen-Mikroskopie). Von W. G. Wyckoff-Bethesda, Maryl. VII/248 Seiten mit 202 Abb. (New York, London 1949, Interscience Publishers). Preis $ 5.00.

Das überaus klar geschriebene und hervorragend illustrierte Buch enthält folgende zehn Kapitel: Einführung; Elektronenmikroskopie; Justierung der Elektronenmikroskope; Präparationsmethoden; Metallbedampfung und die Sichtbarmachung sehr kleiner Objekte; Die Anwendung von Oberflächenabdrücken; Die Elektronenmikroskopie von Partikelsuspensionen; Die Elektronenmikroskopie des Virus; Die Photographie von Makromolekülen; Die Struktur makromolekularer Festkörper. Der Verfasser verzichtet auf eine breite Darstellung der physikalischen Grundlagen, bringt aber gerade das für die praktische Mikroskopie Wichtige in einer im deutschen Schrifttum fehlenden Ausführlichkeit. Eigene Erfahrungen stehen ganz im Vordergrund, finden aber in ausführlichen Literaturangaben die notwendige Ergänzung. Da die Entwicklung der angewandten Elektronenmikroskopie in verschiedenen Laboratorien ihre eigenen Wege gegangen ist, ist die Darstellung aus der Feder eines der erfolgreichsten Bearbeiter dieses Gebietes von besonderem Wert. Alle Objekte sind nach der vom Verfasser meisterhaft entwickelten Metallbedampfung aufgenommen worden und im Negativbild wiedergegeben. Auch wer nicht der Auffassung ist, daß diese vielfach ganz unentbehrliche Technik in allen Fällen angewendet werden sollte, weil sie außer verdeutlichen auch verdecken kann, wird das ausgezeichnete Bildmaterial aus Oberflächenkunde, Bakteriologie, Virusforschung, Protein- und Faserstoffchemie, Histologie und Metallographie begrüßen. Für jeden, der Mikroskopie betreibt, ist das Buch eine anregende Fundgrube voller neuer Ergebnisse und Möglichkeiten. Wer selbst elektronenmikroskopisch arbeitet, wird es nicht entbehren können.

H. Ruska (Berlin-Dahlem)

Das Elektronenmikroskop. Von R. Rühle-Stuttgart. 168 Seiten mit 83 Abb. und 26 Figuren auf Tafeln (Stuttgart 1949, Verlag Curt E. Schwab). Preis: geb. DM 5,80.

Die keine fachwissenschaftlichen Vorkenntnisse verlangenden Bändchen der CES-Bücherei bieten verständliche Belehrung über mannigfache Gegenstände. Der vorliegende 21. Band ist dem Elektronenmikroskop gewidmet, dessen Bedeutung für die Erforschung kolloider und insbesondere makromolekularer Systeme unermeßlich ist. Über die Hälfte seines Umfanges ist zunächst der Lichtstrahlen- und der Elektronenstrahlenoptik zugewandt, so daß für das Verständnis des Mikroskop-Aufbaus (dessen Behandlung neben den Anwendungsbeispielen aus Biologie und Medizin einerseits, aus Chemie, Physik und Technik andererseits der zweiten Hälfte vorbehalten ist) eine gediegene Grundlage geschaffen ist. Zahlreiche Abbildungen beleben den Text, Wiedergaben elektronenmikroskopischer Aufnahmen auf besonderen Tafeln bezeugen die Leistungsfähigkeit der Geräte. Wer keiner Sonderkenntnisse für ihre Handhabung bedarf, erfährt eine hinreichend eingehende und zugleich äußerst sachkundige Belehrung. — In einem Ausblick werden

zuletzt die durch noch unvermeidliche Linsenfehler bedingten Auflösungsgrenzen dieser Übermikroskope besprochen mit dem hoffnungsvollen Hinweise auf die Möglichkeit, vielleicht auch einmal noch Atome sichtbar machen zu können. Für Sonderfälle (auf Oberflächen beweglich adsorbierte Bariumatome!) ist inzwischen mit der einfachen Konstruktion des Feld-Elektronenmikroskops ein Vorstoß bis zu atomaren Dimensionen gelungen [Müller-Berlin 1950, vgl. auch Kolloid-Z. 119, 104 (1936)].

L. Hock (Marburg/L.)

Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. Von Fr. Löwe-Jena, (Technische Fortschrittsberichte Band 6), 5. Auflage, 323 Seiten mit 94 Abb. und 4 Spektraltafeln. (Dresden und Leipzig 1949, XVI, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis: brosch. DM 10,50, geb. DM 12,50.

Dieser bewährte Führer durch das für den Chemiker und Mediziner wichtige Gebiet der optischen Messungen ist mit erfreulichen und bedeutsamen Ergänzungen in nunmehr 5. Auflage herausgekommen, die insbesondere auch neuen, im Auslande entwickelten Methoden Rechnung tragen, wie z. B. der automatischen Spektralphotometrie im Gebiet des Infrarot usw. — Das handliche und mit vielen Abbildungen versehene Werk gehört schon seit langer Zeit zum festen Bestande jeder Laboratoriumsbücherei und wird auch bei der Bearbeitung kolloidchemischer Fragen oft zu Rate gezogen werden können, insbesondere bei der Ausführung von Trübungs- und Nebelmessungen. Sehr willkommen ist dabei der im Anhange enthaltene Führer durch die Literatur über angewandte Photometrie, dem leicht weiterleitende Hinweise entnommen werden können.

L. Hock (Marburg/L.)

Die Grundlagen der Theorie des Mikroskops. Band I. Von K. Michel-Göttingen. XII, 314 Seiten mit 160 Abb. (Stuttgart 1950, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft). Preis Ganzl. DM 27,—.

Jeder Benutzer des Mikroskops sieht sich zuweilen genötigt, das Instrument nicht nur als praktisches Hilfsmittel bei seinen Untersuchungen zu betrachten, sondern auch einmal als physikalisches Gerät anzusehen und sich mit seinen theoretischen Grundlagen vertraut zu machen. Das ist besonders seit Ausarbeitung neuerer Untersuchungsmethoden der Fall, weil nun die Wahl nicht mehr allein zwischen Hellfeldbeobachtung und Dunkelfeldmethode zu treffen ist, sondern auch das Phasenkontrastverfahren und die Beobachtung im polarisierten Licht in Erwägung gezogen werden muß. Unter diesen Umständen konnte das bekannte Dippelsche Handbuch nicht mehr genügen, und es ist nur sehr zu begrüßen, daß mit diesem Buch von Michel eine moderne, klare und zusammenfassende Darstellung der Theorie des Mikroskopes vorliegt. Es behandelt zunächst die Grundzüge der geometrischen Abbildung einschließlich der wichtigsten Bildfehler. Das Auge und die photographische Platte werden soweit betrachtet, als es für das Verständnis des Sehens oder Photographierens durch ein optisches Instrument notwendig ist. Nach einer kurzen allgemeinen Beschreibung der optischen Instrumente wendet sich der Verfasser dann ausführlich dem Mikroskop, seinem Aufbau und seiner Wirkungsweise zu. Bei der wellenoptischen Behandlung der Bildentstehung hat die Phasenkontrastmethode nach Zernicke ihren gebührenden Platz gefunden. Gleichsam als Anhang ist das Prinzip des Elektronenmikroskops kurz dargestellt. Das Buch kann jedem praktischen Mikroskopiker empfohlen werden.

Franke (Wetzlar/Lahn)

Das Mikroskop. Von A. Ehringhaus-Göttingen. (Mathem.-physik. Bibl., Reihe II/14), 4. Auflage, 148 Seiten mit 84 Abb., (Leipzig 1949, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft), Preis: Kart. DM 3,90.

Mit dieser ebenso schlichten wie zuverlässigen Einführung in das Verständnis der mikroskopischen Vergrößerung einschließlich einiger wichtiger Anwendungen des Mikroskopes gibt der verstorbene Verfasser eine willkommene Anleitung zu sachgemäßer Handhabung dieses in der Gestalt des Ultramikroskopes (S. 100—105) insonderheit auch für den Kolloidchemiker so wichtigen Gerätes. Ausgehend von den einfachen optischen Grundlagen wird der Strahlengang beschrieben, um darauf die Beugungstheorie der mikroskopischen Abbildung an Hand der reizvollen Abbeschen Versuche zu behandeln; ein breiter Raum ist den optischen Systemen und den mannigfachen Zusatz- und Prüfungseinrichtungen gewidmet. Die Zurichtung und Vorbehandlung mikroskopischer Präparate wird an Beispielen geschildert, und eine Übersicht über die besonderen Untersuchungsbedingungen auf einzelnen Forschungsgebieten sowie eine Erläuterung des Elektronenmikroskopes beschließen das bei geringem Umfange doch inhaltsreiche Bändchen.

L. Hock (Marburg/L.)

Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. Von L. Bergmann. 5. völlig überarbeitete u. erw. Aufl. 748 Seiten, mit 460 Abb. u. 83 Tafeln. (Stuttgart 1949, S. Hirzel Verlag). Preis geb. DM 48,—.

Es ist außerordentlich wichtig und dankenswert, daß diese in ihren früheren Auflagen als hervorragend bekannte Darstellung des gesamten Gebietes der Ultraschallforschung hiermit in neuer Auflage (5. Auflage) erschienen ist.

Das außerordentliche Anwachsen des Materials, sowohl hinsichtlich Meßtechnik als auch hinsichtlich der Ergebnisse, bedingt eine wesentliche Umfangserweiterung dieser neuen Auflage. Die Tendenz dieses Buches, vor allem die experimentelle Seite gegenüber den rein theoretischen Arbeiten aus diesem Gebiet in den Vordergrund zu stellen, ist erhalten geblieben. Trotzdem ist auch alles Wesentliche der Theorie behandelt. Die Einteilung des Inhalts entspricht ebenfalls der früheren Anordnung, nämlich in eine Unterteilung in Erzeugung und Meßtechnik des Ultraschalls, die etwa $^1/_3$ des Buches umfaßt, und in die Anwendung des Ultraschalls.

Die neuere Entwicklung auf dem Gebiete der mechanischen, magnetostriktiven und piezoelektrischen Ultraschallgeber wurde berücksichtigt, die ja durch die nachrichtentechnische Anwendung vor allem in den vergangenen Jahren eine starke Förderung erfahren hat. Auch die neuen und empfindlichen Methoden des Ultraschallnachweises, die optischen Erscheinungen des Ultraschalls finden eingehende Darstellung. Überall ist zu bemerken, daß der Verfasser selbst als Pionier auf diesem Gebiet tätig ist. Die gebrachten Angaben sind so weitgehend, daß man sich mit ihnen in eigene experimentelle Arbeit auf dem Gebiet hineinfinden könnte.

Für den Kolloidiker stellt der Ultraschall sowohl zur Erzeugung kolloider Zustände als auch zur Untersuchung von Kolloiden ein außerordentlich wichtiges Hilfsmittel dar. Aus den Messungen der Schallgeschwindigkeit, der Schallabsorption und ihren Zusammenhängen mit der Konstitution lassen sich interessante Schlüsse ziehen, wie auch die immer größere Zahl von neueren Untersuchungen über Schalleitung in Gelen und bei Hochpolymeren, die zum Teil so neu sind, daß sie in dieser Auflage noch nicht vollständig erfaßt werden konnten, zeigen. Das Gebiet der Materialprüfung mittels Ultraschalls ist ebenfalls sehr stark gewachsen, und die beiden folgenden Abschnitte über kolloidchemische Wirkungen und koagulierende und orientierende Wirkungen des Ultraschalls betreffen wiederum rein kolloide Fragestellungen. Auch die Abschnitte über biologische und medizinische Anwendung dürften die Leser der Kolloidzeitschrift engstens tangieren.

Das Buch ist mit zahlreichen und instruktiven Abbildungen ausgestattet und dürfte mit seinen 2322 Zitaten fast vollständig die vorhandene Literatur bis 1949 umfassen. Es wird weiterhin eines der maßgebenden Kompendien über das Gebiet des Ultraschalls bleiben.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Von J. D'Ans-Berlin-Charlottenburg, u. E. Lax-Berlin. 2. Auflage, 1896 Seiten, mit 350 Abb. und graphischen Darstellungen. (Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1949, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 36,—.

Da ein solches „Taschen"(?)-Buch (1896 Seiten!) als wichtige Schreibtischausrüstung anzusehen ist, ist das Erscheinen des vorliegenden Tabellenwerkes in zweiter Auflage lebhaft begrüßt worden. Leider gestatteten die äußeren Umstände keine durchgreifende Neubearbeitung, so daß auch zahlreiche Druckfehler aus der ersten Auflage wieder übernommen wurden, auch wo ganze Spalten falsch gerieten (wie z. B. Tab. 3622, NH_3, Δi_0). Es bleibt zu wünschen, daß einer dritten Auflage eine recht gründliche Durchsicht vorausgehen wird, so daß die unerlässliche Richtigkeit aller Angaben nach Möglichkeit erreicht wird. Von diesen zeitbedingten Mängeln abgesehen, ist die Fülle der Übersichten aus einem weiten Gebiete der Physik und Chemie mit Freude zu begrüßen, auch die Einstreuung kurzer theoretischer Kapitel, die das Verständnis vieler Tabellen bedeutend erleichtern. Der eine Leser mag hier, der andere dort ein Mehr wünschen, indessen muß sich jeder Benutzer der Notwendigkeit bestimmter Grenzziehungen bewußt sein, da ja ein „Landolt-Börnstein" nicht mehr den Anspruch auf den Namen eines Taschenbuches erheben könnte! Vielleicht empfiehlt es sich künftig, da die Tabellen nach dem Dezimalsystem numeriert sind, zwecks erleichterten Nachschlagens diese Nummern auch den Seitenüberschriften beizufügen.

L. Hock (Marburg/L.)

Praktische Nomographie. Entwerfen von Netztafeln, Nomogramme für beliebig viele Veränderliche mit Hilfe der Leitlinie. Von H. Diercks-Berlin und H. Euler-Düsseldorf. 2. erweiterte Auflage, 96 Seiten mit 36 Abb., Preis: brosch. DM 5,— (Düsseldorf 1942, Verlag Stahleisen m. b. H., Nachdruck 1948).

Es ist nicht jedermanns Sache, der sich der Vorteile der nomographischen Rechnung bedienen will, sich mit deren Regeln und Gesetzmäßigkeiten so vertraut zu machen, daß er selbständig ein jeweils passendes Nomogramm zu entwerfen vermag. Man kann aber leicht Nomogramme entlehnen, sofern sie zur Darstellung einer Gleichung desselben Typs entwickelt worden sind. Hier sind Beispiele für Nomogramme gegeben, die sich insbesondere des Leitlinienverfahrens bedienen und durch Verteilung der Skalen auf mehrere Netzfelder größere Übersichtlichkeit gewähren. Es werden aber auch die theoretischen Grundlagen erörtert, so daß man überhaupt eine willkommene Anleitung zur Anwendung des Leitlinienverfahrens erhält.

L. Hock (Marburg/L.)

Introduction to Textile Chemistry (Einführung in die Textilchemie). Von B. E. Hartsuch-Michigan. X, 413 Seiten mit 56 Tabellen. (New York 1950, John Wiley & Sons, Inc.). Preis geb. $ 4,75

Einteilung und Textanordnung des Buches, welches vor allem den zahlreichen neuen synthetischen Fasern Rechnung trägt, ist auf den amerikanischen College-Studenten (Anfänger) zugeschnitten; daher schließen sich auch an die einzelnen Kapitel jeweils Fragen und Beispiele an. Doch wird sicher auch der Praktiker, insbesondere, wenn letzterer nur die Praxis eines Teilgebietes beherrscht, dem Buche bezüglich der Nachbargebiete wertvolle Hinweise entnehmen können. Das für den Nichtchemiker bestimmte Kapitel „Organische Chemie" ist vielleicht für das Selbststudium etwas zu gedrängt ausgefallen. Die Beschreibung der Herstellungsverfahren ist geschickt und zweckmäßig und verrät manchmal erstaunliche Kenntnis technischer Einzelheiten, allerdings sind die Hinweise auf deutsche Verfahren mit Ausnahme des Kupferreyonverfahrens reichlich sparsam (siehe z.B. Polyakrylnitril); Perlon wird überhaupt nicht erwähnt. Ähnliches gilt für deutsche Autoren z. B. beim Abschnitt über Zellulose. Kleine Mängel, wie die Angabe nicht ganz übereinstimmender Werte der Reißfestigkeiten der hochfesten Spezialfasern auf den Seiten 109, 225 und 233, wiegen nicht schwer angesichts der sonst sorgfältigen Darstellung der textilmechanischen Eigenschaften (unter besonderer Berücksichtigung z. B. von Elastizitätsmodul und Elastizitätsgrenzen). Die Erreichung des Zieles, auf erstaunlich knappem Raum alles für eine erste Einführung Wesentliche dargestellt zu haben, darf bescheinigt werden.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Sulfitzellstoff-Ablaugen. Von H. Vogel-Paris, VIII, 302 Seiten mit 11 Abb. (Basel 1948, Verlag Wepf & Co.), Preis: geb. sfr. 35,—.

Die Verwertung der Ablaugen ist für die Sulfitzellstoff-Fabrikation von entscheidender Bedeutung, denn je nach den verwendeten Aufschlußbedingungen gingen etwa 50% der eingesetzten Holzsubstanz verloren, wenn die Sulfitablaugen nicht ausgenützt würden. Ein derartig hoher Verlust ist natürlich wirtschaftlich nicht tragbar. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die in den Ablaugen vorhandenen Substanzen — neben den anorganischen aus der eingesetzten Kochlauge in der Hauptsache Kohlenhydrate und Lignosulfosäuren — weitestgehend technisch ausnutzen. Der Verfasser hat sich der Mühe unterzogen, in dem vorliegenden Buch, das in der Literatur weitverbreitete Material über die technische Verwertung der Ablaugen zu sammeln und übersichtlich zu ordnen. Im Teil I werden die Eigenschaften und

die analytischen Untersuchungsmethoden der Ablaugen besprochen. Dieser analytische Teil bietet somit für den Zellstoff-Chemiker eine wertvolle Ergänzung zu dem Buch von R. Sieber über „Die chemisch-technischen Untersuchungs-Methoden der Zellstoff- und Papier-Industrie" (Berlin 1943). Im Teil II sind — soweit bekannt — alle bisher vorgeschlagenen Möglichkeiten einer Sulfitablaugen-Verwertung berücksichtigt. Sie werden kritisch besprochen. Der letzte Abschnitt enthält ein nach Sachgebieten geordnetes, reichhaltiges Patentverzeichnis.

Das Buch ist vorzüglich ausgestattet und sehr flüssig geschrieben. Es ist sowohl für den Biologen, Chemiker und Zellstoff-Fabrikanten als Handbuch und Nachschlagwerk gedacht, als auch für den Nichtfachmann geeignet, der sich eingehend über dieses interessante Gebiet der Ablaugenverwertung orientieren will.

Teves (Mannheim)

Medizinische Chemie. Ein Lern- und Hilfsbuch für Mediziner, Physiologen, Biologen, Pharmazeuten, Arbeitsmediziner und Hygieniker. Von F. Vering-Wien, XXI, 500 Seiten mit 138 Abb. und 390 Tabellen, Preis: Ganzl. DM 50,— (Wien 1950, Verlag Wilhelm Maudrich).

In diesem für Mediziner bestimmten „Lern- und Hilfsbuche" wird die Chemie in einem recht weiten Umfange dargestellt, und es fällt dabei die Freude des Verfassers an systematisierenden Übersichten, Tabellierungen, graphischen Darstellungen deutlich in die Augen. Der Verlag hat eine entsprechende Ausstattung nicht gescheut und auch mit Abbildungen und Tafeln in vielen Farben nicht gespart. Der Satz ist übersichtlich und mit Sorgfalt, unter Gebrauch von Fettdruck und Umrahmungen, erfolgt, worin sich ein sehr entschiedenes pädagogisches Anliegen des Verfassers äußert; laufender Text spielt demgegenüber eine untergeordnete Rolle. Die Art der Abfassung sichert daher die Einprägung des gelernten Stoffes; besonders zu Wiederholungen und zum Nachschlagen wird man das Werk gern zur Hand nehmen. — Doch darf man sich fragen, ob solche Darstellung für alle behandelten Gegenstände angemessen ist, ob man z. B. das Phasengesetz aus S. 40 verstehen lernt? Manche Erklärungen und Definitionen sind ungewöhnlich oder bedenklich, besonders bei physikalisch-chemischen Themen, wo überdies auf Formulierung z. B. des Massenwirkungsgesetzes verzichtet wird, und wo die Korrektheit mathematisch-formaler Beziehungen zu wünschen läßt: In Tab. I hinter S. 82 müßten 6 rote Atomkugeln übereinandergezeichnet sein statt der durch Kreise bis zu n = 6-fachem Radius angedeuteten Kugeln nicht von n- sondern von n^3-facher Masse u. dgl. Die beiden Mittelfiguren auf S. 57 besagen dasselbe, wollen die hier vorliegende Gleichläufigkeit von Teilchenzahl und Oberflächengröße bei Zerteilungen zum Ausdruck bringen, stellen aber fälschlich einen linearen Zusammenhang beider Größen dar. — Wird bei einer Neuauflage eine diesbezügliche kritische Durchsicht nicht vergessen, so gewinnt das Buch, das mehr ein Lernbuch als ein Lehrbuch sein will, gewiß noch an Eignung und Zuverlässigkeit, um dem Mediziner als bequemes Kompendium der Chemie zu dienen.

L. Hock (Marburg/L.)

Zellkern und Vererbung. Von W. Huss und H. H. Pfeiffer-Bremen. 160 Seiten, mit 23 Abb. u. 8 Tafeln. (Stuttgart 1949, Verlag Curt E. Schwab). Preis brosch. DM 4,80.

Die CES-Bücherei bringt mit diesem 6. Bande ihrer alle Wissenschaftsgebiete berührenden Buchreihe ein Thema zur Sprache, das mit dem besonderen Interesse der Kolloidchemiker insofern rechnen kann, als ein Zugang zu dem in den Chromosomen als Trägern der Vererbung beschlossenen Geheimnis, Einsicht in den Bau von Makromolekeln voraussetzt. Hier werden die biologischen Befunde in verständlicher Weise ausgebreitet und durch zahlreiche Abbildungen anschaulich gemacht, wobei auch die biophysikalische Analyse des Mutationsvorganges auf Grund physikalischer Eingriffe eingehender berücksichtigt wird. Als Laie, dem die biologische Zuverlässigkeit des Bändchens bezeugt wurde, und der aus ihm Belehrung schöpfte, möchte der Referent sein Studium allen empfehlen, die sich mit den grundlegenden Erkenntnissen auf diesem Gebiete vertraut machen wollen.

L. Hock (Marburg/L.)

Biologische Brennerei — Betriebskontrolle. Von L. Macher-Minden/W. (Nürnberg 1950, Verlag Hans Carl), 456 Seiten mit 20 Abb. Preis: kart. DM 13,80, Ganzl. DM 15,50.

Nachdem die Spiritusbrennerei in ihrem Wesen auf einer Reihe von enzymatischen und biologischen Vorgängen beruht, ist es verständlich, daß eine sorgfältige Überwachung dieser Vorgänge für Ausbeute, Qualität des Produktes und einen störungsfreien Verfahrensablauf von größter Bedeutung ist. Mit vorliegendem Buch hat der Verf. eine Lücke auf dem Gebiet der Brennereibetriebskontrolle ausgefüllt und hat dabei aus dem reichen Schatz seiner jahrzehntelangen Erfahrungen als Fachmann geschöpft. Der umfangreiche Stoff wird in 11 Kapiteln übersichtlich behandelt, wobei die ersten beiden Kapitel der Methodik, die folgenden dem praktischen Betriebsgeschehen gewidmet sind. Die Fülle des auf engem Raum verarbeiteten Stoffes läßt erkennen, in welch sicherem Maße heute die biologische Beherrschung der Brennerei möglich geworden ist. Das Buch wird bei allen Interessenten ohne Zweifel freudig begrüßt werden.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Die Bierhefe und ihre Verwertung. Von H. Vogel-Paris. 274 Seiten mit 9 Abb. (Basel 1949, Verlag Wepf u. Co.). Preis sfr. 30.—

Das Buch ist die 2. Auflage der 1939 erschienenen Erstauflage. Entsprechend dem gewaltigen Fortschritt von Technik und Wissenschaft erfuhr es eine völlige Umarbeitung und wesentliche Erweiterung des Stoffes. Die Einteilung ist etwa die gleiche geblieben, nämlich Systematik und Morphologie, Chemie und Physiologie der Hefe, ferner Gewinnung der Hefe, Darstellung von Nährpräparaten, Futtermitteln und medizinischen Zubereitungen. Besonders wertvoll sind ausführliche Angaben über die labormäßige Darstellung vieler biologisch wirksamer Hefeinhaltsstoffe, ferner ausführliche Literaturnachweise und ein Verzeichnis der in- und ausländischen Patente. Das hervorragend ausgestattete Buch ist trotz seines einengenden Titels allen an der Hefe allgemein Interessierten bestens zu empfehlen.

H. Lüers (Rottach-Egern)

Referate

Vom Jahrgang 1951 ab, beginnend mit diesem Heft, haben wir den Abdruck der Referate aus den verschiedenen Forschungsgebieten in einer neuen, sachlichen Ordnung vorgesehen, die wir unseren Lesern mit der Bitte um Kenntnisnahme unterbreiten. Wir glauben, mit ihr eine leichtere und bessere Übersicht zu erreichen und hoffen, daß sich durch Gewöhnung das neue Schema in kurzer Zeit als praktisch hinreichend eindeutig erweisen möge. Sowohl die vielseitige Art zahlreicher Originalarbeiten als auch die bewußte Nebeneinanderstellung stofflicher und systematischer Einteilungsgrundsätze lassen Überschneidungen einzelner Kapitel zu. Eine bestimmte Handhabung der neuen Ordnung durch die Schriftleitung wird anfänglich vielleicht auftretende Unsicherheiten unserer Leser beim Aufsuchen der Themen indessen bald auf ein — unvermeidbares — Mindestmaß herabsetzen. Schließlich bitten wir noch zu beachten, daß in den einzelnen Heften etliche Überschriften der Haupt- und Nebenkapitel jeweils nur in abgekürzter Form wiedergegeben werden.

Herausgeber und Verlag

Einteilung

I. Geschichtliches und Biographisches

II. Chemie und Mineralogie
- a) Physikalische Chemie
- b) Anorganische Chemie
- c) Mineralogie
- d) Organische Chemie

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften
- a) Physik
- b) Mathematik
- c) Andere Wissenschaften

IV. Grenzflächenforschung
- a) Adsorption, Chromatographie
- b) Oberflächeneigenschaften
- c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme
- d) Heterogene Katalyse

V. Spezielle kolloide Systeme
- a) Sole und Gele
- b) typische Eigenschaften (Viskosität, elektrisches und dielektrisches Verhalten)

VI. Hochpolymere Stoffe
- a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)
- b) Übrige Kohlenhydrate (Stärke, Zucker)
- c) Leim, Gelatine und natürliche Klebstoffe
- d) Elastomere (Kautschuk usw. nebst Derivaten)
- e) Polyplaste (Kunststoffe, künstliche Klebstoffe usw.) einschließlich der Kondensations- und Polymerisationsverfahren und Weichmacher
- f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen (mechanische, dielektrische usw.)

VII. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse usw.

VIII. Faden- und Folienforschung
- a) Allgemeines
- b) Faser- und Fadenzustand von Natur- und Kunststoffen
- c) Folienzustand von Natur- und Kunststoffen (einschl. Papier)
- d) Textilveredlung und Färberei (einschl. Netz- und Waschmittel)

IX. Biologie und Physiologie
- a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen
- b) Medizinische Chemie (einschließlich Hygiene)
- c) Pharmazeutische u. kosmetische Präparate

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

XI. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

XII. Gerberei (einschließlich Kunstleder)

XIII. Wasser und Abwasser

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

XVII. Laboratoriumsverfahren
- a) Methoden und Geräte
- b) Analyse

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik
(z. B. technische Filtration, Klärung, Entstaubung, Siebung, Zerkleinerung, Filtration usw.)

XIX. Sonstiges

I. Geschichtliches und Biographisches

Bell, R. P.-Oxford, **Gedächtnisrede auf J. N. Brönstedt** (Chemical Society in London 1949) (J. Chem. Soc. **1950**, 409). (11 S.).

Mit Würdigung von Werk und Persönlichkeit nebst Bildnis.

L. Hock (Marburg/L.)

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Mumford, S. A. und J. W. C. Phillips, **Die physikalischen Eigenschaften einiger aliphatischer Verbindungen.** (J. Chem. Soc. **1950**, 75). ($8^1/_2$ S.).

Oberflächenspannung, Parachor, Viskosität von etwa 125 Verbindungen (wie z. B. n-Propylchlorid, n-Hexadekylchlorid, Perchloräthylen, Äthylmyristat usw.) nebst Dichte und Molekularrefraktion wurden bestimmt und diskutiert.

L. Hock (Marburg/L.)

b) Anorganische Chemie

Schumb, W. C. und A. J. Stevens-Cambridge, Mass., **Die partielle Hydrolyse von Siliziumtetrachlorid.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3178, 1950). ($4^1/_2$ S.).

Die Verfasser stellten die homologe Reihe der Siliziumoxychloride der allgemeinen Formel

$$Si_n O_{n-1} Cl_{2n+2} \text{ bis } n = 7$$

durch partielle Hydrolyse von Siliziumtetrachlorid in ätherischer Lösung her. Die Verbindungen wurden durch fraktionierte Destillation getrennt und analysiert und die Reaktionsbedingungen untersucht. Das molare Verhältnis Äther/$SiCl_4$ wirkt nicht auf die Ausbeute von Hexachlordisiloxan Si_2OCl_6 ein. Dagegen beeinflußt das molare Verhältnis Äther/Wasser die Ausbeute dieser Verbindung im entgegengesetzten Sinn. Unter den Hydrolyseprodukten wurde kein cyclisches $Si_4O_4Cl_8$ gefunden. Der Mechanismus der partiellen Hydrolyse wird diskutiert.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

c) Mineralogie

Barrer, R. M.-Aberdeen, **Ionenaustausch- und Ionen-Siebprozesse in kristallinen Zeolithen.** (J. Chem. Soc. **1950**, 2342). ($8^1/_2$ S.).

Analcim und Chabasit wurden Basenaustauschversuchen unterworfen, bei denen sowohl in wäßriger Lösung, hydrothermal, in der Dampfphase (z. B. mit Ammoniumsalzen) und in der Schmelze gearbeitet wurde. Analcim (ein Na-Al-Hydrosilikat) tauscht sein Na^+ leicht gegen K^+, NH_4^+, Ag^+, Tl^+, Rb^+ aus, nicht aber gegen Li^+, Cs^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Ba^{++}. Es findet also ein „Ionen-Siebungseffekt" statt, der vom Verf. im Falle der Nichteintauschbarkeit von Cs^+ mit dem hohen Ionenradius ($Cs^+ = 1{,}65$ Å, $Rb^+ = 1{,}48$ Å) erklärt wird. Auch für die Nichteintauschbarkeit der zweiwertigen Ionen spricht die räumliche Beschaffenheit der Gitterkanäle. Für die Nichteintauschbarkeit von Li^+ und Mg^{++} scheint dagegen die leichte hydrolytische Reaktion unter Bildung basischer Verbindungen maßgebend zu sein. Ähnliche Verhältnisse liegen bei Chabasit (Ca, Na-Al-Hydrosilikat) vor. Durch Röntgenuntersuchungen wird gezeigt, daß beim Basenaustausch bei Analcim leicht ein Wechsel vom kubischen zum nahezu tetragonalen Gitter eintritt, nicht aber bei Chabasit.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Escard, J., J. Mering u. I. Perrin-Bonnet-Paris, **Aktivierung des Montmorillonites.** (J. Phys. Chim. **47**, 235, 1950). 4 Seiten.

Teichner, S.-Lyon, **Gefügeanalogien zwischen aktiviertem Montmorillonit und gewissen Katalysatoren.** (J. Chim. Phys. **47**, 244, 1950).

Beide Arbeiten beschäftigen sich mit dem durch Säureeinwirkung auf natürlichen Montmorillonit erhaltenen „aktivierten Montmorillonit". Die erstere zeigt durch Röntgenaufnahmen und durch Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch Gasadsorption bei tiefen Temperaturen, daß die Wirkung der Säure in einer Bildung von amorpher SiO_2 und in einer Verminderung des Anteiles der blättchenförmigen Kristallite besteht. Die zweite Arbeit zeigt, daß auf Grund von Gasadsorptionsmessungen an kationendefinierten und teilweise entwässerten bzw. entbasten Montmorilloniten Analogien zu den aktivierten Katalysatorträgern, z. B. zu Kieselgur-Katalysatoren, bestehen, und führt das ähnliche Verhalten der letzteren auf eine den Tonmineralen ähnliche Blättchenstruktur zurück.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Endell, J.-Bad Grund, **Zusammensetzung und Gestalt der Mineralien eines englischen ballclays.** (Ber. Deutsch. Keram. Ges. e. V. **27**, 13, 1950). 4 S.

Besonders die feinteiligen Fraktionen von ballclays mit hohem Basenaustausch enthalten oft mehr als 50% an glimmerartigen Tonmineralien. Verf. untersucht solche ballclays elektronenmikroskopisch und beschreibt die Teilchengestalt der glimmerartigen Tone als abgerundete Blättchen von der Größe des Kaolinites.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Gruner, E.-Clausthal, **Die hydrodynamischen Eigenschaften der Tonminerale und ihre Zusammenhänge.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **27**, 81, 1950). 18 Seiten.

Bei den Besprechungen der inneren Zusammenhänge der hydrodynamischen Eigenschaften der Tonminerale, insbesondere der Quellung, Viskosität, Plastizität, Verflüssigung, Thixotropie führt Verf. die Quellungserscheinungen der Tonminerale auf die Kationenadsorption und auf die durch Dipolkräfte bedingte Kationen- und Oberflächenhydratation zurück. Insbesondere bei den Bentoniten sind diese Erscheinungen im Konsistenzgebiet, das auf der Grenze von Viskosität und Plastizität liegt, stark ausgeprägt. Hier ergibt sich im System Bentonit/ Hydroxydlösungen eine Abhängigkeit der Viskosität von der Größe der adsorbierten Kationen derart, daß steigender Ionenradius abnehmende Viskosität des Schlickers bedingt. Die Adsorption der Kationen ist umso stärker und fester, je größer ihr Ionenradius ist. Die Kationenadsorption bewirkt so eine „Abschirmung" der Schichtebenen des Bentonites gegenüber der hydratisierenden Wirkung des Wassers und damit eine verminderte Viskosität des Schlickers. Ca^{++}- und besonders Mg^{++}-Ionen erhöhen im System Bentonit/Hydroxydlösungen die Viskosität bzw. Plastizität des Schlickers stärker als Alkaliionen, besonders im Bereich bestimmter Konzentrationen. Aus den Konsistenzkurven solcher Systeme ergeben sich für die Bentonite verschiedener Kationenbelegung jüngsten Adsorptionszustandes andere Adsorptions- und damit auch andere Quellungsverhältnisse als bei den gealterten mineralischen Bentonit-Adsorptionsprodukten. Dehydratations- und Chemosorptionsvorgänge zwischen Kationenbelag und Tonmineral-Schichtebene bedingen die „Älterung" der Bentonite, die sich ins-

besondere beim Vergleich der Schlickerkonsistenz von natürlichen Erdalkali- bzw. Alkalibentoniten mit solchen der entsprechenden jüngsten Adsorptionszustände zu erkennen geben. (Vgl. E. Gruner, R. E. Vogel, Kolloid-Z. **116**, 88, 1950 und **118**, 100, 1950). Autoreferat

d) Organische Chemie

Hodgson, H. H., W. H. H. Norris und E. R. Ward-Bradford und Leicester, **Der Einfluß der Substituenten 1. auf die Zersetzung von Diazoverbindungen in saurer und alkalischer Lösung und 2. auf die alkalische Reduktion von Nitroverbindungen.** (J. Soc. Dyers Col. **66**, 471, 1950). (3 S.).

Überblick über neuere Arbeiten, aus denen hervorgeht, daß in saurer Lösung, wo die Diazoverbindungen sich im Gleichgewicht mit der ionisierten Form befinden, kationische Substituenten (wie die Nitrogruppe) stabilisierend wirken, während anionische (wie die Methylgruppe) das Gegenteil bewirken. In alkalischer Lösung liegt ein verwickelteres Gleichgewicht vor, wobei im Gegensatz zur sauren Lösung kationische Substituenten den Zerfall begünstigen, anionische ihn hemmen. Bei der Verharzung in alkalischem Medium spielen Reaktionen zwischen den einzelnen isomeren Formen bzw. deren Umwandlungsprodukten eine Rolle. Die Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen führt in saurer Lösung direkt zu den Aminen, während in alkalischer Lösung eine Aldolkondensation zwischen verschiedenen Reduktionsstufen die Zusammenhänge komplizierter macht (Bildung von Azoxyverbindungen). Auch bei Reduktionen wird gegensätzliches Verhalten kationischer und anionischer Substituenten beobachtet.

Sippel (Freiburg i. Br.)

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Newns, A. C. - Brit. Cotton Ind. Res. Ass., **Die Bestimmung des Durchtritts von Wasserdampf durch dünne Schichten.** (J. Text. Inst. **41**, 269, 1950). (Rd. 40 S.).

Übersichtsreferat über die experimentellen Methoden zur Verfolgung der Diffusionsvorgänge (insbesondere im Falle des Wasserdampfes) in dünnen Schichten mit Beschreibung der wichtigsten Meßanordnungen, der mathematischen Auswertungsverfahren und mit ausführlichen Hinweisen auf Fehlermöglichkeiten, ohne auf die Meßergebnisse einzugehen. Auf die Möglichkeiten der Prüfung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Textilien (die anstelle von Membranen benutzt werden) wird besonders hingewiesen.

Sippel (Freiburg i. Br.)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Gaudin, A. M. u. F. W. Bloecher jr., **Über die Adsorption von Dodecylamin an Quarz.** (Mining Engineering **187**, 499, 1950). 7 Seiten.

Die bei der Ausübung des Schaumschwimmverfahrens interessierende reversible Adsorption von Dodecylamin an Quarz wird unter Aufnahme von Adsorptionsisothermen näher verfolgt.

L. Hock (Marburg/L.)

Rauen, H. M. und L. Wolf-Frankfurt/M., **Untersuchungen über die Adsorption von Glutaminsäure an Aluminiumoxyd.** (Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chemie **283**, 233, 1949).

Aluminiumoxyd verschiedener Herstellung besaß, in der anionotropen Form nach Th. Wieland, eine verschiedene Bindungskapazität für die sauren Aminosäuren. Die Aktivitätssteigerung und Standardisierung des Adsorbens war deshalb unerläßlich. Hierzu würde die Aktivitätseinheit aufgestellt: 1 GSE (Glutaminsäure-Einheit) besitzt das Aloxyd dann, wenn 1g trocknes Produkt maximal 1 mg Glutaminsäure zu binden vermag. Zu ihrer Bestimmung wird eine einfache Methode angegeben. Die Aktivität verschiedener Lieferungen von Aloxyd ließ sich durch Tempern mit Aluminiumchlorid auf das 2,7—3,4fache steigern. Die optimalsten Adsorptionsbedingungen liegen dann vor, wenn mit 6n HCl vorbehandelt und bis pH 2,5—2,7 ausgewaschen wird und eine Temperatur von 16 bis 18° herrscht. Die Durchflußgeschwindigkeit der Glutaminsäure durch die Aloxydsäure ist nicht von großem Einfluß auf das Ausmaß der Bindung, eine gewisse Abhängigkeit von ihrer Konzentration wurde jedoch beobachtet.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Westphal, U., P. Gedigk u. F. Meyer-Med. Klin. Tübingen, **Über eine chromatographische Methode zur Charakterisierung von Serumeiweiß.** (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **285**, 36, 1950).

Es wird über die experimentellen Grundlagen einer Bestimmung der Bindungsfähigkeit von Eiweißkörpern durch Azorubin unter Verwendung eines mit anionotropem Aluminiumoxyd beschickten Chromatographierohres berichtet. Die Schichthöhe hängt von der Aktivität des benutzten Aluminiumoxyds und gegebenenfalls von der Anwesenheit konkurrierender Anionen in der Eiweißlösung ab. Sie wird so bemessen, daß das eiweißfreie Azorubin vollständig adsorbiert wird. Die meisten Proteine ergeben farblose Filtrate. Das reine Serumalbumin des Menschen und Rindes bewirken jedoch eine „Abhängung" des Farbstoffes, so daß sich durch kolorimetrische Bestimmung des Farbstoffgehaltes in den Filtraten die spezifische Azorubinbindungsfähigkeit des Albumins bestimmen läßt. Von den Serumeiweißkörpern kommt nach elektrophoretischen Untersuchungen nur das Albumin für eine Bindung des Farbstoffes in Frage. Trotzdem weisen die nach Passieren des Chromatographierohres erhaltenen gefärbten Serumfiltrate keine quantitative Verschiebung der elektrophoretisch bestimmten Eiweißzusammensetzung auf, da sich die entstehenden Adsorptionsverluste auf alle Serumeiweißkörper gleichmäßig verteilen.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

b) Oberflächeneigenschaften

Schaeffer, W. D., M. H. Polley und W. R. Smith, **Über die Oberflächennatur von Rußen, wie bei Adsorptionsstudien gefunden.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 227, 1950).

Um über die Frage der Art der Rußoberfläche sowie über die Frage ihrer stofflichen Spezifität Klarheit zu schaffen, haben die Verfasser an einer Anzahl von als Modellsubstanzen benutzten Kohlenwasserstoffen Messungen von Adsorptionswärmen durchgeführt. Hier wurden vor allem n-Decan und Dihydromyrcen bei 100° C gemessen.

Letzteres deshalb, weil es als einfachster KWst. noch das Bauprinzip des Kautschuks aufwies als Diolefin. Nach Beschreibung der verwendeten Versuchsanordnung und benutzten Hilfsmittel (Elektronen-Mikroskop; EM) wird gezeigt, daß die aus der EM-Bildauswertung zu erhaltenden Teilchenbildflächengrößen bei Ofenrußen eine steiler geneigte Gerade ergeben als die Channelruße, wenn als Abszisse die aus der Stickstoffadsorptionsmessung zu erhaltenden Oberflächen (m^2/g) aufgetragen werden. Der Gehalt an flüchtigen Anteilen, d. h. oberflächlich gebundenem Sauerstoff, ist bei den Ofenrußen gering und bei Channel-Rußen erheblich größer. Diese Bindung des O_2 ist verknüpft mit einer Anätzung der Rußteilchen unter CO-Bildung, wobei die N_2-Adsorptionsfläche ansteigt ohne nennenswerte Verringerung der unter dem EM beobachtbaren Teilchengröße. An einem weiteren Diagramm wird die Abhängigkeit der gebundenen Kautschukmenge von der EM-Teilchengröße gezeigt; danach ist nur die „äußere" Oberfläche für die Bindung des Kautschuks verfügbar, nicht deren Feinstruktur. Beim vollverstärkenden Ruß Spheron 6 ergeben die n-Paraffine bei der Adsorption völlig gleichlaufende Kurven (Abszisse Teilchengröße, Ordinate kcal/Mol adsorbierten Gases). Wenn bei n-Paraffinen jeweils nur die kleinsten Rußteilchen (1/20 der maximalen Größe) bezüglich ihrer Adsorptionswärmen betrachtet werden, ergibt sich sowohl für 0° als auch bei 100°C je eine Gerade (Abszisse Zahl der C-Atome, Ordinate wie oben). Auch einfache Olefine zeigen dasselbe Verhalten. Dihydromyrcen ergab dabei eine um 20 kcal höhere molare Adsorptionswärme als n-Decan bei 100° C. Da aber die Verflüssigungswärme des Dihydromyrcens nur um 11 kcal von der des n-Decans verschieden ist, muß die Adsorption des Dihydromyrcens noch etwas anderes beinhalten als einfache physikalische Adsorption. Dies zeigt sich auch am Ablauf der Wärmeentwicklung. Decan entwickelt die Wärme stoßartig, das Diolefin langsam. Es scheint Cyclisierung vorzuliegen. Mit Grignardschen Reagentien und aus Emissions-Spektren ergab sich die Anwesenheit folgender Gruppen an der Rußoberfläche: OH, CO-, -O- bzw. OH, CO, CO+, COO+, und -CHO. Nach Bolland, ten Have soll die Möglichkeit einer Peroxydbildung in Betracht gezogen werden. Bei einem vorläufigen Versuch ergab sich, daß nach vorheriger Hitze-Vakuumbehandlung je g Ruß Spheron 6 : 0,03 millimol O_2 gebunden wurden, die dabei je Mol 95 kcal für die ersten Adsorbatanteile entwickelten. Die Adsorptionswärmen auf der reoxydierten Rußprobe waren dieselben wie auf der leeren Rußoberfläche. Deshalb mußte also entweder die chem. Natur der bei der Reoxydation gebildeten O_2-Komplexe verschieden sein von der auf dem Ruß normalerweise vorhandenen 1,4 millimol C_2, oder die Chemosorption war sterisch gehindert durch die viel dünnere Besetzung durch Oberflächenoxyde.

n-Decan wird in seinem Adsorptionsverhalten hingegen durch Oberflächenoxyde nicht beeinflußt, auch bei 0° C nicht. Der molekulare Flächeninhalt des Dihydromyrcens zeigt bei der Chemosorption eine Verringerung um 24 $Å^2$ gegenüber der Sorption unter van der Waalsschen Kräften. Die Kontraktion beträgt etwa 17%. Obgleich die in Frage kommenden Kräfte nur klein und schwer erfaßbar sein mögen, könnten sie doch die hochspezifische Wirkung einzelner Oberflächenteile mit wesentlich größeren Kräften anzeigen, wobei auch Vernetzungen am Kautschuk an einigen Stellen bei der Verstärkerwirkung eine Rolle spielen können.

E. Höß (Aachen)

Haul, R.-Hamburg, **Molekularphysikalische Modellbetrachtungen zur Benetzung.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 152 1950). (7 S.).

Die bekannten Modellbetrachtungen für den kristallinen Festkörper lassen sich auch zum Studium der Benetzungserscheinungen heranziehen, bei denen der Nahordnungszustand in der Flüssigkeit entscheidend ist. Die vorliegenden Betrachtungen erstrecken sich auf: den Randwinkel bei der Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Festkörper, die Young-Dupresche Beziehung, die Vorgänge beim Schmelzen der Kristalle, die Benetzbarkeit der verschiedenen Flächen eines Kristalls durch die eigene Schmelze, die Erniedrigung des Schmelzpunktes durch den Zusatz von Fremdstoffen und die Bildung von Flüssigkeitskeimen an Grenzflächen.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Scholberg, H. M.-St. Paul, Minn., **Der Aktivitätskoeffizient oberflächenaktiver Substanzen in wässerigen Lösungen.** (J. Phys. and Coll. Chem. **54**, 107, 1950).

Nach der Gibbsschen Adsorptionsgleichung sollte die Neigung der $\Delta\sigma$-log c-Kurven kapillaraktiver Stoffe mit wachsender Konzentration der wäßrigen Lösungen stetig anwachsen. ($\Delta\sigma$ = Oberflächenspannungserniedrigung, c = Konzentration). Bei einigen nach der Methode der Meniskuskrümmung untersuchten Netzmitteln (Tergitol, Duponol, Triton, Na-Cetylsulfat, Hexylaminooleat) treten jedoch Knicke und Maxima auf. Die Knicke werden als Anomalien im Verlauf der Aktivität-Konzentrationskurven gedeutet, verursacht durch plötzliche Mizellenbildung. Eine Erklärung durch Verunreinigungen wird abgelehnt, da auch bei Äthylalkohol-Wasser ein solcher Knick vorhanden ist. Die Maxima sollen möglicherweise durch „instabile Gleichgewichte" zustande kommen. (Sie bedeuten $\partial\,\mu_i / \partial\,\chi_i < 0$, entsprechen also nicht metastabilen sondern thermodynamisch total instabilen — labilen — Phasen. Der Ref.).

K. Neumann (Gießen)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Beek, O., J. W. Givens und A. W. Ritchie-Emeryville, Calif., **Die Adsorption von Wasserstoff an Nickelkatalysatoren. II. Sorptionsisobaren von 20° K bis Raumtemperatur.** (J. Coll. Sci. **5**, 141, 1950). 7 Seiten.

In einer früheren Arbeit (J. Coll. Sci. **3**, 505, 1948) wurde gezeigt, daß die „langsame aktivierte Sorption" von Wasserstoff an Nickel mehr eine Aufnahme von Wasserstoff in die Metallstruktur ist als eine Adsorption. Durch die Aufnahme von Sorptionsisobaren in einem Collinsschen He-Kryostaten zwischen 20° K und Raumtemperatur bei 0,1 mm Druck wird diese Ansicht jetzt bestätigt. Diese langsame Sorption wird als Bildung einer „Hydridphase" bezeichnet und ist eine exotherme Reaktion, die durch Erhitzen bis zu 120° K eingeleitet werden kann, dann aber bei wesentlich niederer Temperatur weiter verläuft.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Taylor, H. S.-Princeton, N. J., **Die Heterogenität der katalytischen Systeme vom Standpunkt der Chemisorption und der chemischen Kinetik.** (J. Chim. Phys. **47**, 122, 1950).

Es wird eine Reihe von Arbeiten des Verf. und seiner Mitarbeiter, sowie anderer Forscher besprochen, die sich mit der Desorption mit nachfolgender Readsorption von H_2, Austauschreaktion H_2—D_2, Adsorption von CH_4, Austauschreaktion CH_4—CD_4, NH_3-Synthese und Austausch NH_3—ND_3 und N_2-Isotope an verschiedenen Katalysatoren befaßt haben. Alle Beobachtungen lassen auf Heterogenitäten der Oberflächen der Katalysatoren schließen, indem die verschiedenen Vorgänge z. T. an verschiedenen Teilen der Oberflächen erfolgen. Eine wesentliche Rolle spielen dabei auch deren Vergiftungen durch H_2, H_2O, O_2 und von Spaltprodukten des CH_4, CD_4, NH_3 und ND_3.

A. v. Antropoff (z. Zt. Ebstorf, Hann.)

Teichner, S.-Lyon, **Studie über die als Katalysatoren verwendeten Kieselgure.** (J. Chim. Phys. **47**, 228, 1950). 3¼ Seiten.

Nach R. B. Anderson und Mitarbeiter (Ind. Eng. Chem. **39**, 1618, 1947) ist die Reaktionsfähigkeit in der Katalysatorlösung unter anderem (Aktivität) von Kieselgur (z. B. die Löslichkeit abhängig, von der Menge der kristallinen Phase im Kieselgur, von der Größe der Kristallite und von der Ausdehnung der Berührungsfläche mit den einwirkenden Reagenzien. In der vorliegenden Arbeit versucht Verf. durch einen Vergleich der mittels der Adsorption von N_2, CO, Butan bei tiefen Temperaturen gemessenen spezifischen Oberfläche und der Löslichkeit von Kieselguren verschiedener chemischer und thermischer Vorbehandlung in warmer 5%iger Sodalösung zu einer Beurteilung ihrer Reaktionsfähigkeit zu kommen. Es zeigt sich, daß für die Beurteilung bereits die Menge der anfänglich vorhandenen „aktiven" Kieselsäure maßgebend ist, und daß eine Säurebehandlung deren Bildung förderlich, eine thermische Behandlung aber hinderlich ist, wobei die Reaktionsfähigkeit der Kieselgur-SiO_2 natürlich auch von der Art des einwirkenden Agens abhängig ist.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Gralén, N. und M. Kärrholm-Gothenburg, **Die physikochemischen Eigenschaften von Traganthlösungen.** (J. Coll. Sci. **5**, 21, 1950). (16 S.).

Die Untersuchungen wurden an zentrifugierten, teilweise demineralisierten verdünnten wäßrigen Traganthlösungen durchgeführt, die einen unterschiedlichen Abbaugrad durch verschieden langes Kochen aufwiesen. Aus Ultrazentrifugierung, Diffusionsversuchen und der Bestimmung des spezifischen Partialvolumens wurde das Molekulargewicht des Traganthschleimes im ungekochten, unzersetzten Zustand mit 840.000, nach ½stündl. Kochen mit 550.000 und nach 5½stündl. Kochen mit 350.000 errechnet. Aus Viskositätsmessungen und konsistometrischen Untersuchungen wurde die Molekülgestalt als die eines langen Kettenmoleküls mit nur kurzen Seitenketten erfaßt. Die Längen der 3 verschieden weit abgebauten Moleküle waren: 4800, 4200 bzw. 3200 Å und deren Durchmesser 19,0, 15,9 bzw. 14,5 Å. Der Abbau beim Kochen erfolgte zuerst an den Seitenketten, erst später an der Hauptkette. Da das Molekül des Traganthschleimes nicht so lange Seitenketten hat wie z. B. das des Karaya-Gummis, gelieren die Traganthlösungen nicht so leicht wie die des letzteren und zeigen selbst bei relativ hohen Konzentrationen nur geringe Thixotropieerscheinungen, sie verhalten sich dabei noch wie hochviskose Flüssigkeiten, nicht wie Gele. Dies bedingt auch den praktischen Wert der Traganthlösungen als Verdickungsmittel.

E. Höß (Aachen)

Selwood, P. W. u. Ch. F. Davis, Jr.-Evanston, Ill., **Die disperse Struktur von paramagnetischen Oxyden und Hydroxyden.** (J. Amer. chem. Soc. **72**, 3549, 1950). (9 S.).

Der disperse gelartige Zustand unterscheidet sich beträchtlich von dem massiv-kristallinen in den magnetischen Eigenschaften (dispers=magnetisch verdünnt, massiv=magnetisch konzentriert). Das magnetische Verhalten kann zum Studium der Gelstruktur von paramagnetischen Oxydhydraten herangezogen werden: Strukturänderungen bei der Alterung oder Dehydratisierung. Man darf quantitative Aussagen erwarten, wenn die Theorie der Austauschwechselwirkung in Oxydsystemen besser entwickelt ist. Einige Beispiele werden mit einer Diskussion der Grenzen dieser Methode ausführlich behandelt. Die Ergebnisse stehen zu bisherigen Strukturbetrachtungen nicht im Widerspruch. In gewisser Beziehung ist die Analogie erlaubt: disperser/massiver Zustand: unterkühlte/normale Flüssigkeit.

G. Haase (Frankfurt/Main)

b) Typische Eigenschaften

Philippoff, W.-Minneapolis, **Mizellen und Röntgenstrahlen.** (J. Coll. Sci. **5**, 169, 1950). (Ca. 23 S.).

Das Übersichtsreferat befaßt sich hauptsächlich mit dem innersten der drei Röntgen-Reflexe von Seifenlösungen. Es besteht lineare Abhängigkeit zwischen Konzentration der Lösung und dem Betrag der großen Periode bis zu den konzentriertesten Lösungen bzw. bis zur festen Substanz. Geht man zu Dreikomponenten-Systemen über, indem man etwas Wasser zu nicht wäßrigen Lösungen gibt („Blending") oder wasserunlösliche organische Stoffe (wie z. B. Kohlenwasserstoffe oder Farbstoffe) zu wäßrigen Lösungen („Solubilization"), so besteht ebenfalls eine lineare Beziehung zwischen der Änderung der großen Periode und der Zusatzhöhe. Kohlenwasserstoffe erhöhen dabei Intensität und Schärfe der Reflexe, nicht aber merkwürdigerweise Brom- und Jod-haltige Kohlenwasserstoffe. Die große Periode wird durch die Temperatur wenig beeinflußt. Beziehungen zu extremen Werten der Viskosität bestehen merkwürdigerweise nicht; jedoch zeigt bei Strukturviskosität auch das Röntgendiagramm Strömungsorientierung (welche von Strömungsdoppelbrechung begleitet ist). Mischungen von Seifen besitzen nur eine große Periode mit linearer Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung (mit Ausnahme der Salze langkettiger zweibasischer Säuren). — Die Bildung flüssiger Kristalle gibt sich durch schärfere Röntgendiagramme zu erkennen; es tritt Strömungsorientierung auf. — Zur Erklärung der meisten Erscheinungen reicht das Modell der doppelt „bürsten"-förmigen Mizelle aus. Die kleine Periode (4,5 Å E) entspricht dem Abstand paralleler Ketten, die große der Mizellerstreckung in Richtung der Ketten,

welche im Minimum der doppelten Molekülläge gleich ist. Es wird erörtert, ob und in welchen Fällen der lineare Zusammenhang zwischen Konzentration und Größe der Langperiode auf ein-, zwei- oder dreidimensionale Quellung zurückgeführt werden kann, und es werden die Erscheinungen aufgezählt, welche noch nicht zwanglos erklärt werden können.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Fricke, R. und I. Leonhardt-Stuttgart, **Isoelektrischer Punkt und Pufferlösung.** (Naturwiss. **37**, 428, 1950). (1 S.).

An elektrophoretisch positivem Bayerit (pH 7,75) wurden bei Verwendung verschiedener Pufferlösungen vollkommen unterschiedliche Werte (zwischen 9,0 und 2,4) als IEP gemessen.

Pfeiffer (Bremen)

Kerker, M. u. V. K. La Mer-New York, **Untersuchungen über die Teilchengrößenverteilung in Schwefelhydrosolen mittels einer polarimetrischen Analyse des Streulichtes.** (J. Amer. chem. Soc. **72**, 3516, 1950). (9 S.).

Zwei neue Wege zur Bestimmung der Teilchengröße in dem Bereich, wo die Lichtwellenlänge mit dem Teilchenradius vergleichbar ist, werden angegeben: Das Polarisationsverhältnis (Quotient der Intensitäten der horizontalen und der vertikalen Komponenten des Streulichtes) und der Phasenwinkel des Streulichtes werden in Abhängigkeit vom Beobachtungswinkel gemessen. Aus der Winkelverteilung der Maxima und Minima kann auf die Teilchengröße geschlossen werden. Der Einfluß der Polydispersität auf die Tyndallspektren höherer Ordnung wird diskutiert und theoretisch begründet. Ein Kriterium zur Beurteilung des Grades der Monodispersität (Monodispersitätsfaktor) wird angegeben. Wenn für linear polarisiertes einfallendes Licht das Streulicht vollständig elliptisch polarisiert ist, dann ist das Sol monodispers.

G. Haase (Frankfurt/Main)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Borgin, K.-Sarpsborg, Norwegen und A. J. Stamm-Wisconsin, USA, **Der Austausch von radioaktivem Zink zwischen Zellulose und Natriumhydroxyd-Natriumzinkat-Lösungen.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 772, 1950). (5 S.).

Die Frage, ob sich bei der Behandlung von Zellulose mit Natronlauge eine chemische Reaktion unter Bildung einer definierten chemischen Verbindung (Natronzellulose) oder ob sich hierbei nur physikalische Vorgänge abspielen, ist bis heute noch nicht entschieden. Bekanntlich erhöhen schon kleine Zusätze von Zinkoxyd zu Alkalilaugen ihr Quell- und Lösungsvermögen für Zellulose. Zur Klärung der Frage, ob das gebildete Zinkat mit der Zellulose chemisch oder physikalisch reagiert, wurden Austausch-Versuche mit radioaktivem Zink, Zn^{65}, durchgeführt, dessen Halbwertszeit 250 Tage beträgt. Die Versuche und Ergebnisse werden beschrieben: Baumwollproben wurden in 5-molare Natronlauge getaucht, die radioaktives Zn enthielten, dessen Konzentration mit einem Geiger-Zählrohr gemessen wurde. Das an der Baumwolle haftende radioaktive Zn wurde sehr schnell ausgetauscht, gleichgültig, ob man die vorbehandelte Baumwollprobe in Wasser oder in Natriumzinkat-Natronlauge von gleicher oder höherer Konzentration an inaktivem Zn brachte. Aus den Versuchen folgt, daß langsam dissoziierende Zn-Verbindungen mit Zellulose nicht gebildet werden. Wenn überhaupt, dann sind etwa bestehende Zn-Verbindungen schneller reversibel als Diffusion und Austausch (96% in 5 Min.).

Teves (Mannheim)

Mohr, R.-Freiburg/Br. und Paris, **Über die Stabilisierung von Cellulosenitraten.** (Makromol. Chem. **4**, 55, 1949), (23 S.).

Zunächst werden die bisher üblichen Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Stabilität von Nitrozellulosen einer kritischen Prüfung unterzogen. Dann nimmt der Verfasser zu den früheren Auffassungen der Instabilität von Nitrozellulosen Stellung. Sie sind z. T. nicht mehr gültig. Es zeigte sich, daß schwefelsäurefreie, technische Cellulosenitrate immer stabil sind. Die Schwefelsäure liegt in technischen Cellulosenitraten teils chemisch gebunden als Sulfoester, teils als inkludierte Haftsäure vor. Durch Druckkochen und Zerkleinern im Holländer wird noch kein stabiles Produkt erhalten. Es erfolgt daher noch eine sogen. Nachkochung. Verfasser konnte zeigen, daß man diese Nachstabilisierung statt durch das übliche Kochen besser durch Pressen erzielen kann.

Teves (Mannheim)

Zapf, F.-Freiburg/Br., **Über die K_m-Werte von Zellstoffnitraten und Zellstoffen.** (Makromol. Chem. **3**, 164, 1949), (12 S.).

Im Gegensatz zur Baumwollzellulose sind die technischen Holzzellstoffe hinsichtlich ihrer molekularen Verteilung sehr uneinheitlich; d. h. in den Zellstoffen kommen Zellulosemoleküle von sehr verschiedener Kettenlänge vor. Aus diesem Grund kann die für Baumwollzellulose gültige K_m-Konstante der Staudingerschen Gleichung zur Ermittlung des Durchschnittspolymerisationsgrades $DP = [\eta]/K_m$ nicht für Zellstoffe angewandt werden. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Zellstoffen unterschieden sich osmometrisch und nach Staudinger viskosimetrisch ermittelte DP's bis zu 260%, woraus ihre große Uneinheitlichkeit hervorgeht.

Teves (Mannheim)

b) Uebrige Kohlenhydrate

Throdahl, M. C.-Monsanto Chem. Co., **Verbesserung der Verteilung von Benzothiazyldisulfid in GR-S und Naturkautschuk durch die Verwendung von Schmelzmischungen mit Schwefel.** (Rubber Age **67**, 445, 1950). (4 S.).

Es wurde gefunden, daß eine Reihe von Schmelzmischungen aus Benzothiazyldisulfid und Schwefel, die einen niedrigen Schmelzpunkt haben, die Verteilung dieses Vulkanisationsbeschleunigers in GR-S und Hevea-Kautschuk verbessern. Untersuchungen über die Verteilung und die Vulkanisier- und Alterungseigenschaften einer 50/50-Mischung zeigen, daß sie sich in flüssigem Zustand in den Kautschuk einarbeitet, etwas mehr zum „Anbrennen" neigt und schneller vulkanisiert als die gleiche Menge der einzelnen, unvermischten Komponenten, aber die gleichen Alterungseigenschaften besitzt. Beim GR-S ist der Effekt ausgeprägter als beim Naturkautschuk. Diese 50/50-Mischung zeigt ferner die beste Verteilung im Kautschuk.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

d) Elastomere und Weichmacher

Mullins, L., **Das thixotrope Verhalten des Rußes im Gummi.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 239, 1950).

Das Verhalten des Rußes in Öl oder Wasser ist oft thixotroper Art. Ähnliches Verhalten wird auch in anderen Systemen, z. B. auch im System Kautschuk—Ruß beobachtet. Vorbereitende Versuche zeigten, daß die rheologischen Eigenschaften von ungeheizten Mischungen von ihrer Vorgeschichte abhängen. Um diesen Einfluß auszuschalten, unterwarf der Autor die zu untersuchenden Proben einer sehr heftigen mechanischen Vorbeanspruchung von 20 Minuten Dauer mit 10 Scherungen je Sekunde in einem modifizierten Mooney-Plastometer. Darauf folgendes Stehenlassen der Proben bei 100° C machte die Proben steifer. An Hand einer Kurvenschar mit verschieden lang gestandenen, derartigen Proben wurde die zunehmende Verfestigung gezeigt (30" bis 17^h Stehenlassen) mit Hilfe der erforderlichen Verformungsarbeit, an Mischungen mit 22 Vol.% Ruß MPC (Medium Processing Channel). Zum Vergleich zeigten smoked sheets allein keine derartigen Erscheinungen. Während der Scher-Beanspruchung scheinen also ein Strukturaufbau und ein Abbruch derselben stattzufinden. Gleichmäßige Werte können erst erhalten werden, wenn beide Vorgänge zu einem Gleichgewicht gelangt sind. Sowohl die mastizierten smoked sheets als auch die Rußmischung zeigen Anzeichen einer inneren Struktur, die entweder niedergebrochen oder aufgebaut werden kann. Die Änderungen sind jedoch bei ersteren sehr klein im Verhältnis zu den bei der Rußmischung, was sich in längerer Dauer des Aufbaues und des Abbruches äußert. Für kurze Beanspruchung scheint, daß die Größe des Strukturabbruches abhängig ist von der gesamten am System geleisteten Arbeit, unabhängig von der Schnelligkeit der Beanspruchung. Bei sehr langer und langsamer Beanspruchung gilt dies jedoch nicht wegen des dabei ablaufenden Strukturaufbaues. Bei verschiedenen Rußarten sind diese Erscheinungen ebenfalls verschieden. Grobteilige Sorten lassen die Mischung nahezu wie unvermischte smoked sheets verhalten, während feinteilige sehr starken Strukturaufbau mit wachsender Lagerzeit zeigen und zwar ebenfalls wieder unterschiedlich in ihren Anfangswerten, was auf eine verschieden starke Niederbrechbarkeit hindeutet. Obgenannter MPC zeigte einen relativ niedrigen Anfangswert, der dann bei der Lagerung sehr stark anstieg, während Shawinigan bei einem hohen Anfangswert beim Stehenlassen einen mäßigen Anstieg zeigte und sehr schnell von MPC eingeholt und übertroffen wurde. Die strukturaufbauende Fähigkeit der Mischungen wird durch Lagern bei erhöhter Temperatur vor der mechanischen Vorbehandlung und nachfolgendes Stehen vermindert, auch Zusatz oberflächenaktiver Stoffe wirkt so. Ähnliches Verhalten zeigt vulkanisierter Gummi. Reine Kautschukvulkanisate sind nur wenig von vorhergehender Streckung betroffen. Rußgefüllte Mischungen können bei der 2. Dehnung je nach Größe der Vorstreckung erheblich weicher sein. Der größte Teil der Spannungsrelaxation von hochverstärkten Mischungen rührt von einem Niederbruch der Füllstoffstruktur her, in der Richtung des Zuges am merklichsten. Nach dem Niederbruch der Struktur strebt dieselbe danach sich neu zu bilden, jedoch kann für die meisten Zwecke die Erweichung als dauernd betrachtet werden, da der Strukturaufbau bei Zimmertemperatur nur langsam verläuft. Obgleich er bei höherer Temperatur schneller abläuft, scheint ein verstärktes Vulkanisat nie mehr in seinen Ausgangszustand zurückzukehren.

Auch die Härte ist abhängig von der Vorgeschichte der gefüllten Proben. Auch der Einreißwiderstand gefüllter Vulkanisate zeigte Anzeichen anisotropen Verhaltens. Die Messungen ergaben eine starke Zunahme des Einreißwiderstandes in der Zugrichtung, während quer dazu keine nennenswerte Änderung feststellbar war. Diese anisotrope Anordnung des Füllstoffes hat sich auch als Ursache des größten Teils der bleibenden Verformung in der Zugrichtung an stark untervulkanisierten Proben erwiesen, stärker an Füllstoffen mit gestreckten Teilchen als bei solchen mit rundlichen. Auch die Hysteresis erwies sich als stark strukturabhängig, die Zugfestigkeit und der Abriebwiderstand hingegen nicht, also gerade die Eigenschaften, die zur Qualifizierung der Verstärkerwirkung überhaupt herangezogen werden. Von anderen Autoren wurde auch die Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften untersucht und Abhängigkeit festgestellt. Auch dadurch wird das Vorhandensein einander berührender Ketten von Rußteilchen in der Mischung bestätigt. Die anderen Rußsorten weichen nur unwesentlich vom obengeschilderten Verhalten ab, soweit es nicht zu grobe Sorten sind. Es überlagert sich demnach das Bestreben der Kautschukmatrix, von einem geordneten in einen ungeordneten zurückzukehren, mit dem obengenannten Auf- und Abbau der Füllstoffstruktur. Jede noch zu entwickelnde Theorie wird jedoch die Thixotropieerscheinungen berücksichtigen müssen.

Nicht vergessen werden darf, daß die Probe ja durch die Prüfung selbst in ihren mechanischen Eigenschaften verändert wird. Man kann einen Füllstoff sicher nur dann als „verstärkend" bezeichnen, wenn er mehr als nur eine der üblichen Kriterien vorteilhaft beeinflußt. Um die theoretische Deutung der Vorgänge haben sich mehrere Forscher bemüht. Die stark vereinfachende Theorie von Einstein beschreibt das Verhalten einander nicht beeinflussender kugelförmiger Teilchen in geringer Konzentration in einer Flüssigkeit. Diese Theorie wurde dann auch für einander beeinflussende nicht kugelige Teilchen bis zu 25% Gehalt erweitert. Guth und Gold geben für kugelförmige Teilchen die Gleichung: $\eta = (1 + 2{,}5c + 14{,}1c^2)$ und für nicht kugelf., gestreckte Teilchen: $\eta = \eta_0\ (1 + 0{,}67fc + 1{,}62fc^2)$. Es bedeuten η die Viskosität, c die Volumenkonzentration und f einen Formfaktor, das Verhältnis von Länge und Breite der Teilchen. Es erscheint aber die Übereinstimmung mit diesen relativ einfachen Gleichungen oft nur eine zufällige zu sein. Der Autor kommt zum Schluß, daß beim Ruß doch seine unerreichte Teilchenfeinheit den Hauptteil seiner verstärkenden Wirkung ausmacht neben den oben geschilderten Struktureigenschaften, umso mehr, als ja gerade die die Verstärkerwirkung charakterisierenden Eigenschaften Zugfestigkeit, Kerbzähigkeit und Abriebfestigkeit nicht von der Thixotropie beeinträchtigt werden.

E. Höß (Aachen)

Kalthoff, J. M. und A. Kahn, **Die Sorption von Kunstkautschuk GR—S durch Ruß. I. Die Sorption aus Benzollösung durch Ruß-Graphon.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 251, 1950).

Bisher war es üblich, Ruß nach seinem Adsorptionsvermögen gegenüber Jod, Diphenylguanidin usw. zu beurteilen. Die Adsorption von Gummi durch Ruß wurde bisher nur wenig untersucht. Das Verhalten gegenüber GR—S ist deswegen wichtig, weil dieses durch Ruß noch mehr verstärkt wird als NK. 7 zu untersuchende Rußе der Fa. Cabot Inc. Boston wurden mit GR-S-Lösungen unterschiedlichen Polymerisationsgrades geschüttelt, konnten jedoch danach von der Lösung in Benzol nicht mehr getrennt werden mit Ausnahme der Sorte Graphon. Es wurde jedoch später gefunden, daß bei Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel klare Lösungen zu erhalten waren. Steigende Mengen (2—12 g) Graphonruß wurden zu 100 ccm 0,25 proz. GR-S-Lösung gegeben und die Gefäße in einem Wasserbad bei 30°C 48 Std. lang mit 32 Umdrehungen i. d. Minute gedreht. Danach wurden die Proben zentrifugiert und aus der überstehenden Lösung der Gummigehalt durch Abdampfen bestimmt, auch die Viskosität wurde bestimmt. Die Versuche ergaben, daß der Ruß den Gummi sehr schnell und völlig innerhalb einer Stunde adsorbierte, und danach keine nennenswerte Konzentrationsabnahme feststellbar war. Die Viskosität änderte sich jedoch langsam im Laufe der 48h. Es scheint, daß die niedrigmolekularen Fraktionen des GR-S schneller adsorbiert werden als die hochmolekularen, daß aber die ersten durch die letzten dann allmählich vom Adsorbens verdrängt werden. Die Sorption bei 50°C ist nahezu dieselbe wie bei 30°C. Die Mikrogel-Fraktion wird fast nicht adsorbiert, die Sol-Fraktion dagegen fast völlig. Diese Verschiedenheit könnte nach Auffassung des Autoren dazu benützt werden, auf diesem Wege, unabhängig von den bisher üblichen Methoden Sol- und Gelfraktion im GR-S zu trennen. Die experimentelle Übereinstimmung mit der nach bisher üblichen Methoden durchgeführten Trennung war jedenfalls zufriedenstellend.

E. Höß (Aachen)

Braendle, H. A., R. K. Estelow und W. B. Wiegand-New York, **Das Ruß-Gel als Faktor bei der Verstärkung von Natur-Gummi.** (Rubber Age **67**, 64, 1950). (2¼ Seiten).

In vorhergehenden Untersuchungen an Cold Rubber treads war von einem der Autoren (B.) festgestellt worden, daß außer den bekannten Verstärkungsfaktoren beim Gasruß noch ein neuer auftrat: Der Ruß-Gel-Komplex, der von erheblicher praktischer Bedeutung ist. Es wurde nun in letzter Zeit gefunden, daß dies auch beim Naturgummi zutrifft. Beim Cold Rubber war hierfür die Wahl des Rußes und die Mischtemperatur ausschlaggebend. Beim Naturgummi trat als drittes noch die Art der Bildung des Ruß-Gel-Komplexes hinzu. Zur Erzielung des Gel-Effektes ist die Herstellung von hochprozentigen Ruß-Masterbatches bei 176—193° C (!) im Innenmischer erforderlich. Beide Bedingungen sind hierbei wesentlich. Um eine zu starke Überhitzung bei der Herstellung so hoher Rußkonzentrationen zu vermeiden, ist es nötig, den Weichmacher bereits dem Masterbatch zuzusetzen. Danach muß zur Sicherung der so erzielbaren Verbesserung der restliche Kautschuk zugesetzt werden. Dieser Effekt ist sowohl bei Gasrußen als auch bei Ofen- und thermischen Rußen erreichbar, jedoch ist die Type Statex K deutlich besser als andere, was auch im praktischen Versuch auf der Straße erwiesen werden konnte.

E. Höß (Aachen)

Sperberg, L. R., G. E. Popp und C. C. Bicard-Bartlesville, Oklahoma, **Der elektrische Widerstandswert verschiedener Rußarten im Naturgummi, GR-S, Cold- und Butyl-Rubber.** (Rubber Age **34**, 561 1950) (3½ S.).

Das hier diskutierte Problem, dessen praktische Bedeutung ohne weiteres einleuchtet, wurde von verschiedenen Seiten beleuchtet. Vor allem zeigte es sich, daß bei mäßiger Rußbeladung der Einfluß der mechanischen Beanspruchung der Mischung (Mischzeit) groß war auf die elektr. Leitfähigkeit der Mischung, indem sie mit mehrmaligem Abschneiden und Wenden des ungeheizten Ansatzes auf der Walze immer mehr ansteigt, besonders bei gröberen und mittelfeinen Rußsorten; bei feinteiligeren Sorten sind die Unterschiede kleiner; ebenso verschwinden sie bei hoher Rußbeladung. Die verschiedenen hier untersuchten Elastomeren zeigten am selben Ruß gleichfalls bemerkenswerte Unterschiede. Butylgummi gab die beste Leitfähigkeit, Cold Rubber die geringste, was mit dem verteilenden Effekt der hohen inneren Reibung auf die Rußverteilung bei letzteren erklärt werden kann. Die Oberflächenleitfähigkeiten waren etwa derselben Größenordnung wie die der Volumina. Von geringem Einfluß waren auch eine intensive mechanische Beanspruchung der ausvulkanisierten Proben und nachgeschaltete Erholungszeiten derselben.

E. Höß (Aachen)

Boström, S.-Aachen, **Prüfung von Kautschuk durch Relaxationsmessungen.** (Kautschuk und Gummi **3**, Nr. 8, 1950). (3½ Seiten).

Es wurde nach Erläuterung des Begriffes der Relaxation und der Beschreibung der zu den Messungen benutzten Apparaturen festgestellt, daß die Messung der Relaxation sehr wertvolle Einblicke in die Natur der Elastomeren gibt, allerdings herrschen hier außerordentlich komplizierte, kaum zu übersehende Verhältnisse. Die Relaxation liefert u. a. auch wertvolle Beurteilungsgrundlagen für die Gütebeurteilung von Rohgummiarten, die auf sehr einfachem Wege erhältlich sind. Es zeigte sich nämlich, daß, wenn man die Zeit und die absinkenden Spannungswerte auf doppelt logarithmischem Diagrammpapier aufträgt, gerade Linien von unterschiedlicher Höhe und Neigung erhalten werden. Merkwürdigerweise folgten auch Baumwoll- und Kunstseidenreifencords denselben Gesetzen bei ihrer Relaxation. Weitere Mitteilungen über Messungen mit verbesserten, heizbaren Apparaturen wurden angekündigt.

E. Höß (Aachen)

Hauser, E. A.-Cambridge, Mass., **Zusammensetzung und Aufbau von kolloiden Elastomeren.** (Rubber Age **67**, 185, 1950). (5 Seiten).

Der bekannte Autor gibt zunächst einen historischen Überblick über die bisherige Wandlung der Anschauungen auf diesem Gebiete, sowie über die der diesbezüglichen Theorien, die das physikochem. Verhalten der Elastomeren beschreiben. Danach wird gezeigt, daß die Auswertung der elektronenmikroskopischen Bilder große Vorsicht erfordert. Durch das hier nötige hohe Vakuum verbunden mit einer relativ starken Erwärmung der Objekte wird die Struktur der als Film aufgebrachten Präparate stark verändert, wie an Hand von mehreren Bildern gezeigt wird. Es wurde gefunden, daß dies nicht eine momentan auftretende Erscheinung sondern eine Zeitreaktion ist, die sich im verstärkten Auftreten von Strukturen äußert,

die dem flüssigen (lyogenen) Anteil eigentümlich ist. Dies zeigte sich an den verschiedensten Elastomeren wie: Cryptostegia-Kautschuk, Guttapercha, Neopren, diversen Butyltypen, Polyisobutylen usw. Das Auftreten der Strukturen der niedrigmolekularen Solfraktion konnte auch unter dem heizbaren Mikroskop bei 70—90° C absichtlich hervorgerufen werden.

Die aus diesen Beobachtungen zu ziehenden Schlüsse wurden auch auf die Emulsionspolymerisation von natürlichen und künstlichen Latices angewandt im Bezug auf das Verhältnis zwischen Oberfläche, Teilchengröße und Polymerisationsgeschwindigkeit im Latexteilchen. Dabei wurde besonders auf die bereits bei der Tieftemperaturpolymerisation (Cold Rubber) gezogenen praktischen Nutzanwendungen aus obigen Erkenntnissen verwiesen.

E. Höß (Aachen)

Konrad, E. und W. Becker-Leverkusen, **Zur Geschichte des bei tiefer Temperatur polymerisierten synthetischen Kautschuks.** (Angew. Chem. **62,** 423, 1950). (3 Seiten).

Die Verfasser geben eine Übersicht über die chemische Seite der bisherigen Entwicklung der Emulsionspolymerisation bei tiefen Temperaturen, bringen Erklärungsversuche für die Aktivierungssysteme und berichten kurz über die in den USA nach 1945 fortgesetzten technischen Entwicklungsarbeiten auf Grund der grundlegenden deutschen Vorarbeiten während der Kriegsjahre im ehemaligen IG-Farben-Konzern. Schließlich kurze Würdigung des bisher Erreichten.

E. Höß (Aachen)

Nowak, P.-Kassel, **Die Bedeutung der Silikone für die Elektrotechnik.** (Kunststoffe **40,** 177, 1950). (6 Seiten).

Es wird eine allgemeine Übersicht über die chem. Natur, Herstellung und Anwendung der Silikone auf elektrotechnischem Gebiete gegeben. Ferner wird an Hand von Zahlen die Überlegenheit der Silikone auf anwendungstechnischem Gebiete gezeigt und die weitere Entwicklungsrichtung der noch in vollem Fluß befindlichen Forschung aufgezeigt.

E. Höß (Aachen)

Neal, A. M.-Wilmington, Delaware, **Die Vulkanisation von Neopren.** (Rubber Age **34,** 569, 1950). (4 Seiten).

Es wird die Beschleunigerwirkung mehrerer organischen Substanzen an einigen Neoprentypen erprobt. Bisher war Neopren stets entweder ohne Beschleunigerzusatz oder mit MgO als Beschleuniger vulkanisiert worden. Von den hier erprobten organischen Beschleunigern erwies sich das 2-Merkaptoimidazolin für die Neoprentypen GN, GW, und W als besonders günstig, wie an Hand eingehenden Zahlenmaterials nachgewiesen wurde. Die Prüfungen erstreckten sich auf Modul, Dehnung, Reißlast, Elastizität, Alterung, heat build-up und Kompressibilität bei erhöhter Temperatur. Als günstigste Menge erwies sich 0,5 T./100 Neopren. Als wertvoller Aktivator für diesen Beschleuniger erwies sich die Salizylsäure, hingegen wirkten die bekannten Beschleuniger Merkaptobenzothiazol und Merkaptobenzothiazyldisulfid hier als Vulkanisationsverzögerer.

E. Höß (Aachen)

Spaeth, W., **Internationale Normung der Gummi-Prüfmethoden.** (Gummi und Asbest **3,** 173, 1950). ($1^1/_2$ Seiten).

Anläßlich der Tagung der „International Organization for Standardization Technical Comittee 45 (Rubber) Iso/TC/45" im September 1949 brachte die britische Delegation einige Vorschläge über die Messung von Härte, Zugfestigkeit, Verschleiß, Einreißwiderstand, Haftfestigkeit und Zermürbung, über die jedoch nicht definitiv entschieden wurde. Hingegen wurden die Bedingungen der Prüfung auf Alterungsbeständigkeit eindeutig festgelegt.

E. Höß (Aachen)

Salomon, G.-Delft, **Beziehungen zwischen Struktur und mechanischen Eigenschaften von Kautschuk und Kautschukderivaten.** (Schweiz. Arch. **16,** 161, 1950). (11 Seiten).

Der Verfasser zeigt an Hand von Strukturformeln, sowie von Tabellen über physikalische Eigenschaften wie Einfriertemperatur, Dehnung und Reißfestigkeit, wie sich beim Eingriff in das chemische Grundgefüge des Kautschuks stufenweise seine mechanischen und thermischen Eigenschaften derart ändern, daß bei Einführung sperriger unpolarer Substituenten wie CH_3-Gruppen oder noch mehr von Ringen, die Einfriertemperatur (brittle-point) sehr stark ansteigt. Auch die Einführung von Chlor wirkt im ähnlichen Sinne. Hingegen bewirkt die kleine, stark polare Nitrilgruppe eine starke Erniedrigung der Einfriertemperatur und verbessernd auf die sonstigen mechanischen Eigenschaften. Es wird gezeigt, daß der Naturkautschuk wegen seiner völlig regelmäßigen Anordnung der Isopren-Grundelemente im Makromolekül noch unerreicht ist. Beim Polybutadien wird ein Teil der mechanischen Eigenschaften desselben dem Vorhandensein von 10—20% 1,2-Polymerisat zugeschrieben. Reines 1,4-Polymerisat ist noch unbekannt. Beim Cold Rubber wird ein Teil der wertvollen Eigenschaften der Ausbildung der Transfiguration bei der Tieftemperaturpolymerisation zugeschrieben: $-CH_2-\underset{}{\overset{H}{C}}=\underset{H}{C}-CH_2-$. Schließlich werden noch die Eigenschaften von Neopren, Oppanol und Butylkautschuk an Hand ihrer Strukturen zu erklären versucht. In einem Ausblick auf die aus diesen Erkenntnissen zu erwartende Entwicklung deutet der Verfasser weitere mögliche Fortschritte an, z. B. stoßfesten Bakelit durch Kombinationen mit Nitrilkautschuk.

E. Höß (Aachen)

Baldwin, P. P.-Elizabeth N. J., **Bestimmung der dynamischen Eigenschaften von gummiartigen Materialien mit Hilfe eines modifizierten Yerzley-Oszillographen.** (Rubber Age **67,** 64, 1950) ($2^1/_4$ Seiten).

Zunächst wurde nach Beschreibung des Yerzleyschen Instrumentes der Weg für die mathematische Auswertung der Versuchsergebnisse gezeigt. Danach wurde die dynamische Prüfung von Proben diverser Gummiarten durchgeführt mit Hilfe eines vom Verfasser modifizierten Yerzleyschen Oszillographen, der in Aufbau und Wirkungsweise kurz beschrieben wurde. Danach wurden die Eichmessungen des Instrumentes kurz beschrieben und die Leerverluste des Instrumentes ermittelt, die im Vergleich zu der inneren Reibung der Elastomeren sehr gering waren. Als Ergebnis der Messungen wurde eine ausgeprägte Abhängigkeit der Hysteresisverluste des Materials

von der Frequenz der mechanischen Beanspruchung festgestellt, besonders bei Kunstkautschuken, weniger bei Hevea-Kautschuk. Auf diese Frequenzabhängigkeit wird daher bei Vergleichen der Eigenschaften verschiedener Mischungen unbedingt Rücksicht genommen werden müssen. Diese Frequenzabhängigkeit trat jedoch bei Messungen bei erhöhter Temperatur (75° C) zurück. Die Meßergebnisse erwiesen sich als jederzeit gut reproduzierbar. E. Höß (Aachen)

Goodloe, P. M., D. H. McMurtie und R. J. Van Nostrand-New York, **Wesentliche Wirkungen von Holzzellulose als Gummifüllstoff.** (Rubber Age **34**, 687, 1950). (3½ Seiten).

Es werden die wesentlichsten Eigenschaften der Zellulose als Gummifüllstoff aufgezeigt an 2 standardisierten Sorten von unterschiedlicher Faserlänge. (Solkafloc BW 40 und BW 200). Diese Eigenschaften sind gekennzeichnet durch Erhöhung der Formbeständigkeit, Verbesserung der Spritzbarkeit und anderer Verarbeitungseigenschaften, geringes spez. Gewicht, Verbesserung der Oberflächeneigenschaften u.a.m. Auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit hat die Zellulose nur geringen Einfluß und ebenso ergibt sie keine eigentliche Verstärkerwirkung und einen geringeren Modul als andere gebräuchliche Füllstoffe und Verstärker. Schließlich werden die bei einer Anzahl von Anwendungsgebieten zu erzielenden Verbesserungen der Produkte aufgezählt. E. Höß (Aachen)

Belmas, R.-Paris, **Fraktionierung von Kautschuk.** (Rev. génér. Caoutchouc **27**, 152, 1950).

In dieser Arbeit wird zu obigem Thema eine Übersicht über die neueren Arbeiten auf diesem Gebiete ohne eigenen experimentellen Beitrag des Verfassers gegeben: Versuchstechnische Schwierigkeiten bei der Reindarstellung des Kautschuk-Kohlenwasserstoffs, die modernen Arbeitsweisen und Ansichten der makromolekularen Chemie. Gee und Treloar bestimmten Molekulargewichte osmometrisch und fanden, daß die Löslichkeitseigenschaften des Kohlenwasserstoffs nicht nur von der Molekulargröße abhängt, sondern auch von der Form der Kohlenwasserstoffkette. Vernetzte Moleküle, wenn auch geringerer Größe, sind weniger löslich. Bloomfield und Farmer fraktionierten den Kohlenwasserstoff mit je einem Löser und Nichtlöser Petroläther und Azeton in wechselndem Mengenverhältnis. Von Crepe-Kautschuk erhielten sie 1,5% gelbliche weiche „Oxydfraktion", 15% eines Anteils mit einem MG ~ 79000, 70% einer ziemlich einheitlichen Fraktion vom MG ~ 120000, 12% höherer Polymerer und 1,8% unlöslichen Rückstandes. Kemp und Peters wandten auch Hexan-Azeton an und fanden MG zwischen 900 und 30000. Aus röntgenologischen, viskosimetrischen und Löslichkeitsuntersuchungen des Gels schlossen sie, daß ein großer Teil des Unlöslichen vernetzte Struktur habe. E. Höß (Aachen)

Shelburne, T. E. und R. L. Sheppe-Charlottesville, Va., **Feldversuche mit gepulvertem Gummi beim Asphaltstraßenbau.** (Rubber Age **66**, 531, 1950).

In vorliegender Arbeit wird über die Durchführung eines Straßenbauversuches berichtet, der mit 3 verschiedenen Mischungen durchgeführt und in seinen Auswirkungen auf die Rauhigkeit und Gleitfestigkeit der erzielten Straßendecke untersucht wurde. Früher schon war im einschlägigen Schrifttum über die Verwendung von Gummi-Asphaltmischungen im Straßenbau berichtet worden, wobei man fand, daß Gummizusatz die Straßendecke temperaturunempfindlicher macht. F. T. Bokma berichtet u. a., daß die mit Gummizusatz hergestellten Straßen sich viel besser abnutzten als die Kontrollfelder ohne denselben, wenn die Gummi-Asphaltmischung nur als dünne Oberflächenschicht aufgebracht war. War der Gummi in der ganzen Straßendecke verteilt, fand der zitierte Autor keinen Unterschied gegenüber der Decke ohne Gummi. Das Feststoffgemisch der Straßendecke bestand zu je 50% aus Natursand und Granitsplitt (Korngröße bis zu 9,5 mm). An Asphalt (Type cut-bac RC 2 85—100 Pen. grad.) wurden 7% von obigem Feststoffgemisch verwendet. Auf Empfehlung Bokmas wurden 6% vom Asphalt, demnach 0,42% vom Gesamtgemisch an gepulvertem Gummi verwendet, der gepulverte Gummi war vorwiegend von einer Feinheit zwischen 0,18 und 0,84 mm Korngröße. Die Prüfung der so gebauten Straßendecken auf Rauhigkeit wurde mit einem vom Amt für öffentliche Straßen entwickelten Straßenrauhigkeitsprüfer (Einradtyp) untersucht. Die dabei erhaltenen Zahlen waren hinsichtlich der gummihaltigen Straßendecke nicht beweisend.

E. Höß (Aachen)

Owen, H. P.-Cleveland, Ohio, **Über Eigenschaften und Nutzbarmachung der Akryl-Gummiarten.** (Rubber Age **66**, 544, 1950).

Es wird über 4 Arten von Polyakryl-Elastomeren berichtet, die unter den Handelsnamen: Hycar PA, Hycar PA 11, Hycar PA 21 und Hycar PA 31 bekannt geworden sind. Hycar PA ist chemisch ein Polyakrylsäureester, Hycar PA 21 ist Mischpolymerisat von Akrylsäureester und einem Halogenderivat desselben. Hycar PA 11 ist eine Modifikation von PA und PA 31 eine solche von PA und PA 21 brauchen nicht gewalzt zu werden entwickelt und weichen in ihren Eigenschaften (Löslichkeit, Heizzeit und Elastizität) etwas ab. PA und PA 21 braucht nicht gewalzt zu werden und sind leicht löslich in vielen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Methyläthylketon, Essigester usw. Im Gegensatz dazu bilden PA 11 und PA 31 darin trotz vorhergehenden Walzens nur steife Gele. Man meidet sie daher besser in Kitten.

Die hier besprochenen 4 Elastomeren zeichnen sich durch unübertreffliche Biegefestigkeit, Hitzebeständigkeit u. Ölfestigkeit aus. Ihr einziger und wichtigster Nachteil ist, daß sie mit Wasser erheblich quellen. Um die wertvollen Eigenschaften dieser neuen Elastomeren voll zur Wirkung zu bringen, ist die Einhaltung einer bestimmten Verarbeitungsweise, Pigmentierung und Vulkanisationsart erforderlich.

Man braucht nicht auf der Walze oder im Banbury niederzubrechen. Die mechanischen Eigenschaften des Vulkanisates werden von der Art der Füllstoffe viel stärker beeinflußt als bei den gebräuchlichen Gummiarten. 25—30 Volumproz. von solchen Füllstoffen sind am günstigsten, die ein basisches pH aufrechtzuerhalten gestatten, d. h. nicht die basischen Beschleuniger verbrauchen. Da die Acrylgummiarten von Natur aus weich sind, erübrigt sich in den meisten Fällen ein besonderer Weichmacherzusatz. Ist jedoch in besonderen Fällen zur Herabsetzung des Versprödungspunktes ein Weichmacherzusatz unumgänglich, so werden entweder Tributoxyaethylphosphat oder hochmolekulare Polyäther wie Thiokol TP

90 B empfohlen wegen ihrer Indifferenz gegen das Vulkanisationssystem. Während der Zugabe des Vulkanisationsmittels soll die Temperatur zwischen 73° und 82° C liegen. Die Temperaturen beim Spritzen und Kalandrieren müssen innerhalb eines engeren Bereiches konstant gehalten werden als sonst, die Heizzeitzyklen sind länger und dauern bei 150—155° C 30—60 Minuten in Mulden und im Kessel. Heißluftvulkanisation ist unzweckmäßig, wenn man ausvulkanisieren will. Versuche, die Heizzeit durch höheren Beschleunigerzusatz oder höhere Vulkanisationstemperatur abzukürzen, sind wegen ihres schädlichen Effektes auf das Erzeugnis nutzlos. Als bestes Vulkanisationsmittel hat sich bisher 10% $Na_2SiO_3 5H_2O$ erwiesen, das zweckmäßigerweise durch 4% (ber. auf Elastomeres) an Kalkhydrat ergänzt wird. Daneben können aber auch viele der üblichen Beschleuniger verwendet werden. Bei PA 21 ist jedoch, wo es auf höchste Hitzebeständigkeit des Vulkanisates ankommt, Trimene-Base kombiniert mit Schwefel zu empfehlen. Die Eigenschaften dieser Elastomeren wurden zunächst durch eine Versuchsspritzung nach Garvey geprüft mit einer Mischung mit 40 Teilen Ruß Philblack A und 3 Teilen Wollfett auf 100 Elastomeres, eine willkürlich gewählte Mischung, die nur Vergleichszwecken dienen sollte. Die glatten Oberflächen, scharf begrenzten Kanten und geringe Anschwellung (Nerv) sind die Anzeichen eines besseren Verarbeitungsverhaltens von PA 11 und PA 31. An Hand von Diagrammen werden die verschiedenen Eigenschaften von PA und PA 21 dargestellt. Drei bei 153° C 60 Minuten geheizte gekerbte Biegefestigkeitsproben, die mit je einem Loch von 1,27 mm ϕ durchbohrt wurden, wurden auf einer De Mattia Biegefestigkeitsmaschine 5 200 000(!)-mal gebogen und ergaben weder Risse noch Vergrößerung der Löcher. Andere Proben sollen ohne Schaden gar 18-millionenmal gebogen worden sein! An Hand weiterer Diagramme wird die große Beständigkeit gegen trockene Hitze gezeigt. Innerhalb von 28 Tagen bei 150° C in zirkulierender heißer Luft ergab sich nur eine Abnahme der Reißkraft von 154 kg/cm² auf 120 kg/cm², der Dehnung von 500 auf 100% und eine Zunahme der Härte von 70 auf 85 Duro-A Punkte bei PA Mischung mit Ruß; bei einer angegebenen weißen Mischung ergaben sich ähnliche Werte. Die Durchschlagsfestigkeit von mit PA-Isolation gespritzten Drähten (bei 150° im offenen Dampf geheizt) nahm sogar bei der Alterung noch zu. Diese Eigenschaften sind eine Folge der chemisch gesättigten Natur dieser Elastomeren, während die üblichen Gummiarten ja stark ungesättigt sind. Sie erlauben daher, diese Elastomeren überall dort einzusetzen, wo die Betriebsbedingungen für die bisher üblichen Gummiarten zu schwer sind: Packungen, Öldichtungen und andere Maschinenteile, die mit heißem Öl in Berührung kommen usw.

Die Beschränkungen, denen auch diese Werkstoffgruppe unterworfen ist, sind hervorgerufen durch folgende Mängel: Langsame Beschleunigung, relativ hoher Versprödungspunkt und Affinität zu Wasser. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es sich hier um eine Elastomerefamilie handelt, die thermoplastisch, chemisch gesättigt und in Gegenwart von organischen und anorganischen Basen vulkanisierbar sind und auf den üblichen Gummiverarbeitungsmaschinen verarbeitet werden können.

Von der so wichtigen Abriebsfestigkeit und der Gasdurchlässigkeit wird vom Autor nichts erwähnt, wodurch das sonst abgerundete Bild dieser neuen Elastomeren unvollständig wird.

E. Höß (Aachen)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe

Partridge, E. G. und G. O. Jordan-Akron, Ohio, **Plastisole und Organosole.** Eine Übersicht über ihre Zusammensetzung, Eigenschaften und Anwendung. (Rubber Age **34,** 553, 1950). (7 Seiten).

Es wird eine Übersicht über die Eigenschaften, die Herstellung und Verwendung obiger vorwiegend aus Polyvinylchlorid (evtl. mit wenigen % anderer Copolymerer) hergestellten Erzeugnisse gegeben. Plastisole sind demnach Verteilungen von PVC in Weichmachern. Organosole sind solche Verteilungen, die außer Obigem noch organische Lösungsmittel als Verdünner zwecks Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften enthalten. Modifizierte Plastisole enthalten noch geringe Mengen Solvens. Mengenmäßig am größten ist der Verbrauch der Organosole mit 50%, mit 35% folgen die modifizierten Plastisole und 15% bleiben noch für die reinen Plastisole in den USA. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen der Verarbeitungsvorgänge besprochen (Dispersion und Hitzebehandlung, die Schmelzen im Weichmacher verursacht). Die Suspensionen sollen möglichst Teilchen nicht einheitlicher Teilchengröße sondern solche eines ganzen Größen-Intervalls enthalten, ohne zu große oder zu kleine Teilchen zu enthalten um gutes Fließvermögen einerseits und gute Schmelzeigenschaften andererseits sicherzustellen. Danach wird eine Übersicht über die in den USA zur Verfügung stehenden PVC-Pasten, Weichmacher, Verdünnungsmittel, Stabilisatoren und sonstigen Hilfsstoffe samt deren Zusammensetzung und Lieferfirmen gegeben. Schließlich geben die Verfasser eine Übersicht über die bei der Verarbeitung der obengenannten Produkte zu beachtenden Maßnahmen sowie eine bebilderte Auswahl der zu erhaltenden Fertigwaren und deren gebrauchstechnische Eigenschaften.

E. Höß (Aachen)

Schmidt, P. und K. Stoeckhert-Hannover, **Weichmacherprobleme.** (Kunststoffe **40,** 145, 1950). ($5^1/_2$ Seiten).

Es wird eine kurze Übersicht über die Verwendungsgebiete der Weichmacher und die wichtigsten Anforderungen angegeben, die an sie auf den verschiedensten Gebieten zu stellen sind.

E. Höß (Aachen)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Dyson, A.-Chester, England, **Temperaturabhängigkeit von Weichmacher/Polymerisat-Mischungen.** (J. Soc. Chem. Ind. **69,** 205, 1950). ($^1/_2$ S.).

Nach der Viskositäts-Theorie der Weichmacherwirkung [Jones, H., J. Soc. Chem. Ind. **67,** (1948) 145] hängen die mechanischen Eigenschaften eines plastizierten Polymerisats in erster Linie von der Viskosität des Weichmachers ab. Der Verfasser zeigt jedoch, daß die Temperaturabhängigkeit der Viskosität eines Weichmachers geringer sein kann als die eines Polymerisats. Ferner kann die Zumischung eines Weichmachers zum Polymerisat die Temperaturabhängigkeit des Systems

verringern. Diese Befunde werden durch das Experiment bestätigt: z. B. zeigt Vinylite VYNW mit 25% Dioktylphthalat geringste Temperaturabhängigkeit der Härte.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Girard, P., P. Abadie und R. Charbonnière, **Kohäsion und Polymerisationsgrad von Makromolekülen auf Grund ihrer dielektrischen Eigenschaften.** (J. Chim. Phys. **47**, 601, 1950). (4½ Seiten).

An nicht-plastiziertem Polyvinylchlorid mit 2% Bleistearat (Molekulargewicht: 23000, 70000 bzw. 125000) wurden der dielektrische Verlustwinkel tg δ und die Dielektrizitätskonstante im Bereich von 25 bis 10^6 Hz bei Temperaturen zwischen 14° und 105° gemessen. — Bei den Untersuchungen des Verlustwinkels in Abhängigkeit von der Frequenz werden je nach der Temperatur zwei verschiedene Kurvenformen (Glocken- bzw. Flachkurve) gefunden, die von einer bestimmten Temperatur ab ineinander übergehen. Die Kurven unterscheiden sich außerdem in ihrer Höhe und in der charakteristischen Relaxation und entsprechen somit zwei verschiedenen Orientierungsgraden der Dipole. Die Flachkurve charakterisiert den „festen" Zustand mit begrenzter Orientierungsmöglichkeit der Dipole und zeigt nicht die nach Debye geforderte Relaxation. Die Glockenkurve entspricht dem „flüssigen" Zustand und ist den Diagrammen von Flüssigkeiten nach Debye ähnlich. Je größer das Molekulargewicht wird, um so höher ist die Temperatur, bei der die beiden Formen sich einander angleichen (beim Molekulargewicht 23000 ca. 70°; bei 125000 ca. 85°). — Die Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante bestätigen ebenfalls diese obigen Befunde.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Kruse, E.-Zug, **Über die Härteprüfung und ihre Anwendung bei Kunststoffen.** (Schweiz. Arch. **16**, 225, 1950). (18 S.).

Die Verfahren nach Brinell, Rockwell, Vickers und Knoop werden gegenübergestellt. In Europa liegen über die Knoop-Härteprüfung nur wenige Erfahrungen vor. Nach Versuchen im National Bureau of Standards sollen sich mit dem Knoop-Diamanten auch spröde Stoffe, insbesondere Gläser und Edelsteine befriedigend prüfen lassen, bei denen die Vickerspyramide zu Ausbruchstellen führt. Erfahrungen bei der Vickers-Härteprüfung an Kunststoffen in Abhängigkeit von der Temperatur, vor allem bei höheren Temperaturen, werden mitgeteilt. Es ergeben sich nützliche Schlußfolgerungen bezüglich der Erweichungsvorgänge und bei härtbaren Kunststoffen bezüglich der Aushärtungszustände, der Härtungsgeschwindigkeit und der Grenzen der Aushärtung.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Münster, A.-Mannheim-Waldhof, **Über die Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht bei Nitrozellulosen.** (Naturwiss. **37**, 375, 1950). (1 S.).

Der Exponent α des Polymerisationsgrades ist in der Formel der Viskositätszahl $[\eta] = K_m P^\alpha$, wenn K_m eine vom Molekulargewicht unabhängige Konstante ist, innerhalb einer polymerhomologen Reihe eine Funktion von P, die von 1 bis 0,5 sinkt, wenn P von 0 bis ∞ zunimmt. (Vgl. Mosemann, Helv. Chim. Acta **26**, 369, 1943; Badger u. Blaker, J. Phys. Colloid Chem. **53**, 1056, 1949).

Pfeiffer (Bremen)

VIII. Faden- und Folienforschung

b) Faser- und Fadenzustand

Koch, P. A.-Netstal (Kt. Glarus), **Die textilen Eigenschaften der Schlackenwolle und Gesteinsfasern.** (Glastechn. Ber. **23**, 204, 1950). (9 S.).

Neben Asbest stellt die Schlackenwolle in der Fabrikation das absolut feinste Fasermaterial dar (3—5 μ). Untersucht wurden alle 1943/44 in Deutschland lieferbaren Fabrikate. Die Faserlänge ist derart, daß eine Verspinnung einiger Fabrikate mit organischen Fasern, z. T. auch mit Glasfasern, nach dem Asbestspinnverfahren möglich ist. Wie bei Glasfäden nimmt die Festigkeit mit Verringerung des Fadendurchmessers zu. Die Bruchdehnung bleibt niedriger, die Quersprödigkeit etwas größer als bei Glasfäden.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Swatlow, G.-Bielefeld, **Textile Glasfäden-Herstellung, Eigenschaften, Verwendungsmöglichkeiten.** (Glastechn. Ber. **23**, 89, 1950). (11 S.).

Umfassende Übersicht mit ausführlichem Literaturverzeichnis.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Stamm, A. J. u. H. Tarkow-Wisconsin, USA., **Eindringen von Flüssigkeiten in Zellulose-Fasern.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 745, 1950). (9 S.).

Nur polare Flüssigkeiten können in reine oder in lignifizierte (Holz)-Zellulosefasern eindringen. Dabei vergrößert sich das Volumen der Fasern um das der eingetretenen Flüssigkeit, abgesehen von einer kleinen Korrektur für den Adsorptionsdruck. Dies beweist, daß die eindringende Flüssigkeit nicht nur etwa bestehende Hohlräume der Fasern ausfüllt sondern auch mit letzteren feste Lösungen bildet. — Eindeutige Beziehungen zwischen Quellvermögen der verschiedenen Flüssigkeiten und ihrer Dielektrizitätskonstante oder ihrem Dipolmoment oder ihrer Oberflächenspannung ließen sich nicht finden. Dagegen scheint das Quellvermögen einer Flüssigkeit von ihrer Fähigkeit, Wasserstoffbrücken mit den Hydroxylgruppen der Zellulose und des Lignins zu bilden, abzuhängen. Auch die Molekülgestalt des Quellmittels ist von Einfluß, denn sekundäre und tertiäre Amine und Chinoline quellen Holz nur sehr schlecht, obgleich sie gute Wasserstoffbrückenbildner sind. Gewisse Lösungsmittel, u. a. Ameisensäure, Formamid, Pyridin und einige primäre Amine, quellen Holz und reine Zellulose besser als Wasser. — Lösungen vermögen teils besser, teils schlechter als die reinen Komponenten in Zellulose-Fasern einzudringen und sie zu quellen. Maßgebend hierfür sind Sorptionsvermögen, Lösungsdruck und Diffusionswiderstand der Fasern. — Nichtpolare Flüssigkeiten, die selbst nicht in Zellulosefasern eindringen, können polare Flüssigkeiten, die bereits eingedrungen sind und die sich mit den unpolaren mischen, verdrängen. Aber diese Verdrängung ist nicht vollständig. An der gequollenen Faser bleibt eine monomolekulare Schicht des polaren Lösungsmittels zurück. Dies ist auch der Grund dafür, daß Zellulosefasern hartnäckig Spuren von Feuchtigkeit zurückhalten, und daß sich aus Zellulose kein vollständig „expandiertes Aerogel" herstellen läßt.

Teves (Mannheim)

Mercer, E. H., J. Lindberg und B. Philip-Gothenburg, **Die „Subcutis" und andere aus Wolle und Haar herauspräparierte hautförmige Gebilde.** (Text. Res. J. **19**, 687, 1949).

Von den drei Schichten der Cuticula der Wolle und des Haares ist die Epicuticula trotz ihrer Dicke von nur 100 Å chemisch sehr beständig und kann nach Herauslösung der mittleren aus Keratin bestehenden Schicht abgetrennt werden (z. B. tryptische Verdauung superkontrahierter Fasern oder peptische Verdauung reduzierter und äthylierter Wolle), wobei Reste der Mittelschicht hängen bleiben, was durch elektronenmikroskopische Aufnahmen belegt wird.

Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Folienzustand (Papier)

Simril, V. L. und A. Hershberger, **Durchlässigkeit von Polymerfilmen für Gase.** (Modern Plastics **1950**, 95). (5 Seiten).

An Hand ausgedehnter Messungen wird der Zusammenhang zwischen Gasdurchlässigkeit, Struktur der Filme, deren Feuchtigkeit, Weichmachergehalt, Vorhandensein von Deckküberzügen und chem. Konstitution der Gase (Dipolkonstanten) aufgezeigt an 21 verschiedenen Polymer-Filmen. Die erhaltenen Meßergebnisse wurden als eine Permeabilitätskonstante P ausgedrückt, die definiert wird als die Zahl der hindurchdiffundierten Gasmoleküle je cm^2 cm Dicke/Sek./cm Hg Druckdifferenz. Im allg. wächst die Gasdurchlässigkeit mit jeder Abnahme der Bindungsfestigkeit der Polymermolekeln, die verursacht wird durch Wassergehalt, Einführung von Weichmacher, Auflockerung der Struktur durch Seitenketten usw. Erhöhend wirkte auch auf die Durchlässigkeit der Dipolcharakter bei Versuchsgasen wie CO_2, H_2S, SO_2, NH_3 und Feuchtigkeitsgehalt derselben. Es konnten jedoch mehrere bedeutungsvolle Abweichungen von diesen Gesetzmäßigkeiten beobachtet werden, und es wurden die hierfür möglichen Ursachen diskutiert. Für Dämpfe (Benzol, Alkohol) waren die Filme um mehrere Zehnerpotenzen (bis zu 1000.000 mal!) durchlässiger als z. B. für CO_2.

E. Höß (Aachen)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Castañeda, F., **Analyse und Gewinnung konzentrierter Saponinextrakte aus Quillaya.** (4. Südamerikanischer Chemiekongreß, Santiago 1948. Mitteilungen **1**, 427, Spanisch).

Keine der üblichen Auswertungsmethoden von Saponinen (Schaumindex, Hämolysevermögen, Ausfällung mit Baryt) gibt wirklich verläßliche Resultate; besonders zwischen Schaumindex und Hämolysevermögen besteht keinerlei Beziehung. Am genauesten arbeitet noch die Barytmethode. Extraktion der Quillayarinde mit Alkoholdämpfen gestattet die Herstellung fast völlig reiner Saponinpräparate mit guten Ausbeuten.

P. Meyer (Santiago)

Louriet, L. u. H. Salas, **Das Algarobillatannin.** (4. Südamerikanischer Chemiekongreß, Santiago 1948. Mitteilungen **1**, 414, Spanisch).

In der chilenischen Pflanze Algarobilla (Balsamocarpon bredifolium Clos) findet sich ein schon lange bekanntes Tannin, dessen Isolation, Konstitution, Bestimmung und Anwendungen diskutiert werden.

P. Meyer (Santiago)

Pfeiffer, H. H.-Bremen, **Über den Orientierungsgrad der Nucleinsäure-Leptonen in Speicheldrüsen-Chromosomen.** (Z. Naturforsch. **3bc**, 328, 1948).

Die polarisationsoptische Analyse verschieden fixierter Abschnitte der Speicheldrüsenchromosomen von Chironomus ergibt nach Inhibitionsversuchen das Zusammenwirken bestimmter Werte von negativer Eigen- und positiver Formdoppelbrechung. Verlauf und Lage bei wechselnder Schrumpfung oder Lückenverengerung der Mischkörper erhaltener Doppelbrechungskurven lassen die relativen Volumina des Gefüges und der Lücken erkennen. Das theoretisch aus Wieners Formeln des Mischkörpers zu schließende Maximum der Doppelbrechung findet sich schon bei weit geringeren Volumwerten des Gefüges, aus welchen sodann zahlenmäßig der Orientierungsgrad der die Chromosomen aufbauenden Nucleinsäurekomponente ermittelt werden kann. Ohne den Quellungsgrad des Materials und andere Faktoren schon ganz in Rechnung zu stellen, werden vorläufige Ergebnisse über die Förderung der Orientierung der Leptonen durch mikrurgisches Dehnen der Objekte mitgeteilt.

Rauen (Frankfurt a. M.)

b) Medizin. Chemie (einschließlich Hygiene)

Lobo Onell, C., und G. Leyton, **Veränderungen der Proteinämie bei venerischem Lymphogranulom.** (4. Südamerikanischer Chemiekongreß, Santiago 1948. Mitteilungen **1**, 125, Spanisch).

Untersuchungen mittels fraktionierter Aussalzung nach Howe und Elektrophorese nach Tiselius ergeben, daß bei venerischem Lymphogranulom meist Hyperproteinämie mit Umkehr des Albumin-Globulin-Quotienten besteht, die in erster Linie auf Vermehrung des 8-Globulins beruht.

P. Meyer (Santiago)

Elias, A., **Ein Apparat zur Bestimmung der Blutgerinnungszeit.** (4. Südamerikanischer Chemiekongreß, Santiago 1948. Mitteilungen **1**, 139, Spanisch).

Verf. kritisiert die bisher bekannten Methoden der Messung der Blutgerinnungszeit und beschreibt einen kleinen Apparat, in dem ein Platindrahthäkchen wiederholt in die in einer feuchten Kammer befindliche Blutprobe eingeführt und wieder zurückgezogen wird, was den Zeitpunkt des Erscheinens von Fibrinfäden bestimmt gewählter Länge genau festzustellen gestattet.

P. Meyer (Santiago)

Lecannelier, S., E. Vivaldi, L. Bardisa, und J. Rodriguez, **Der Einfluß von Penicillin auf die Blutgerinnung. Untersuchung in vitro.** (4. Südamerikanischer Chemiekongreß, Santiago 1948. Mitteilungen **1**, 201, Spanisch).

Penicillin hat in vitro keinen Einfluß auf die Gerinnungszeit des Blutes oder auf die Prothrombinzeit des Plasmas. P. Meyer (Santiago)

Lecannelier, S., J. Hermansen und E. Vivaldi, **Der Einfluß von Penicillin auf die Blutgerinnung. Untersuchung in vivo.** (4. Südamerika-

nischer Chemiekongreß, Santiago 1948. Mitteilungen **1**, 204, Spanisch).

In vivo vermindert Penicillin die Blutgerinnungszeit deutlich, und zwar umso mehr, je aktiver es ist; diese Wirkung wird durch Dikumarin unterdrückt. Die Prothrombinzeit wird nicht beeinflußt. Der Wirkungsmechanismus bleibt dahingestellt.

P. Meyer (Santiago)

XI. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Long, W. T.-Paris, **Beitrag zum Studium der Rolle von Azobacter bei der Bildung von Boden-Humus.** (Ann. Agronomiques **1**, 316, 1950). 16½ Seiten.

Anknüpfend an die älteren Ergebnisse von Winogradsky, daß Azobacter seinen C-Bedarf der Zersetzung von Stoffen entnimmt, die Benzolkerne enthalten, und daß die Stoffwechselprodukte auffallende Ähnlichkeit mit natürlichen Humusstoffen haben, untersucht Verfasser die schwarzen, von Azobacter erzeugten Stoffe und vergleicht sie mit Bodenhumus. Farbe, Flockung durch Säure und Elektrolyten, Dispergierung durch Alkali, Wasseraufnahme, Pufferwirkung, Viskosität und optische Eigenschaften der wäßrigen Suspension sind, wenn nicht gleich, so doch den entsprechenden Eigenschaften von Humus sehr ähnlich. Das Verhältnis C : N im Humus ist 35 : 1, in der schwarzen Substanz von Azobacter 25 : 1. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen des Azobacter-Stoffwechselproduktes ergibt Teilchen vom mittleren Durchmesser 0,09 μ.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Ribeiro de Arruda, P., **Ultraschallerzeuger mit piezoelektrischem Quarz für allgemeinen Laboratoriumsgebrauch.** (4. Südamerikanischer Chemiekongreß, Santiago 1948. Mitteilungen **1**, 9, Portugiesisch).

Beschreibung der Konstruktion, des Betriebs und der Anwendungen eines einfachen Ultraschallwellenerzeugers.

P. Meyer (Santiago)

Daguerre de Oliveras, L., **Thermische Wirkungen der Elektrokapillarität.** (4. Südamerikanischer Chemiekongreß, Santiago 1948. Mitteilungen **1**, 18, Spanisch).

Wenn bei Elektroendosmoseversuchen die angelegte Spannung auf über 30 V/cm steigt, nimmt der Vorgang einen anomalen Verlauf an: es tritt Gasentwicklung im Diaphragma auf, das dabei gelegentlich sogar explodieren kann. Die Untersuchung der Erscheinung an einzelnen Kapillaren ergab, daß es sich bei dem Gas um eine Mischung von Wasserstoff mit etwas mehr Sauerstoff handelt, als dem stöchiometrischen Verhältnis im Wasser entspricht. Der Verfasser fragt sich, ob die Gasentwicklung auf thermische Dissoziation des Wassers oder auf Verminderung der Löslichkeit der elektrolytisch gebildeten Gase durch die Joulesche Wärme zurückzuführen ist, und meint, es handele sich um einen komplizierten Vorgang, an dem beide Mechanismen beteiligt sind. Bei noch höheren Spannungen leuchten die Gasblasen auf, was vom Verf., da die Lumineszenz oft streifenförmig ist, mit dem Aufleuchten stromdurchflossener gasarmer Röhren in Parallele gesetzt wird.

P. Meyer (Santiago)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Thunaes, A.-Ottawa, Ont. u. R. Spedden-Cambridge, Mass., **Eine verbesserte Methode der Gewinnung feiner Korngrößen durch Schwere-Flotation.** (Mining Engin. Trans. **187**, 879, 1950).

Durch Kombination verschiedener Vorgänge: Abschlämmen der feinteiligen Gangarten, Korngröße-Klassifizierung und „Sullivan-deck"-Konzentration ist es möglich geworden, schwere Minerale, wie Cassiterit (Zinnstein) in Teilchen feiner als 10 Mikron zu erhalten.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Schuhmann jr. R. u. B. Prakash-Cambridge, Mass., **Einfluß von Bariumchlorid und anderen Aktivatoren auf die Flotation von Quarz.** (Mining Engin. Trans. **187**, 591, 1950). 10 Seiten.

Während $Al^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen auf die Flotation von Quarz unter Verwendung von Fettsäuren bzw. Seifen als Sammler in einem pH-Bereich von etwa 4—13 aktivierend wirken, sind $Ba^{\cdot\cdot}$- und $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen nur oberhalb pH 7 wirksam. Ein Überschuß an Fettsäuren über die Bildung einer normalen Metallseife hinaus wirkt drückend auf Quarz. Der Wechsel zwischen Flotierbarkeit und Nichtflotierbarkeit von Quarz ist abhängig von einem durch die Wasserstoffionenkonzentration beeinflußten Wechsel der am Quarz durch Chemosorption festgehaltenen Ionen:

$$[SiO_2]^{BaOl} + H^{\cdot} + Ol^{-} \rightarrow [SiO_2]^{H^{\cdot}} + Ba(Ol)$$

Während die linke Seite des Systems flotierbaren Quarz darstellt, gibt die rechte Seite die Bedingungen an, bei dem Quarz nicht flotierbar ist (Ol = Oleat). E. Gruner (Mettlach/Saar)

Schuhmann, jr. R. u. B. Prakash-Cambridge, Mass., **Einfluß von Aktivatoren und Alizarinfarben auf die Flotation von Cassiterit und Fluorit mit Seifen.** (Mining Engin. Trans. **187**, 601, 1950). 8 Seiten.

Die Arbeit bringt die Bedingungen der Flotation von Zinnstein und Fußspat bzw. die der Trennung ihrer Gemische untereinander, allein oder mit Quarz in Abhängigkeit vom pH, von der Konzentration des Sammlers (Ölsäure bzw. Oleate), der Aktivatoren ($Ca^{\cdot\cdot}$ bzw. $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen) und der Drücker (Alizarinfarben). Für alle diese Faktoren gibt es kritische Kombinationen, aus deren Zusammenwirken die Flotationsbedingungen abgeleitet werden. Im Gegensatz zu Quarz, bei dem der pH-Bereich der Flotation durch Erhöhung der Konzentration des Sammlers eingeengt wird, findet bei Cassiterit eine Erweiterung des pH-Bereiches der Flotation bis weit ins saure Gebiet statt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W. Carl Winter, Darmstadt

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, Wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. J. Reitstötter, Berlin-Steglitz, Buggestr. 10b** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden – es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4–5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei pH-Untersuchungen

I have found this a fascinating book, full of much new information on the glass electrode, full of interesting comments regarding glass electrode papers in „der Amerikanischen Literatur" and regarding techniques followed „in angelsächsischen Ländern", full of details of German methods and attitudes and complete with an extensive and exhaustive bibliography. Kratz's book is a "must" for those glas electrode workers who wish to know the latest and best details of glass electrode methods and applications.

Journal of the American Oil Chemist's Society

Das ausgezeichnete Buch aus der Feder eines in den Jenaer Glaswerken an der Entwicklung der Glaselektrode maßgeblich beteiligten Fachmannes ist eine vorzügliche Einführung in alle Fragen und Anwendungsgebiete, die mit der Glaselektrode zusammenhängen.

Physikalische Blätter

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. **Arthur Zart** (Wuppertal)

(Technische Fortschrittsberichte Band 51)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, 1950

Brosch.: DM 17,40 Ganzl.: DM 19,50

Dr. A. Zart berichtet in diesem Buch über die Fortschritte, welche auf dem Gebiet der Kunstseide und Stapelfaser im Verlauf der letzten 15 Jahre gemacht wurden. Seine reichen, jahrelangen Erfahrungen ermöglichten ihm, dem Leserkreis einen klaren, erschöpfenden Überblick über die schnelle Entwicklung und Rohstoffverwertung sowie der Faserherstellung und -verwertung mit ihren großen Erfolgen zu vermitteln. Für jeden Fachmann, der sich mit den Fragen der Kunstseiden- und Zellwollherstellung befaßt, bietet das Werk wertvolles Informationsmaterial.

Melliand Textilberichte

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT